N° d'ordre :

N° de série :

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA
Faculté des Sciences et Technologie
et des Sciences de la Matiere

Département Sciences de la Matière

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Physique
Spécialité : Rayonnement, Spectroscopie et Optoélectronique

Presenté par : **ZOUAOUID Khadidja**

Thème

Analyse avec Spectroscopie d'électron Auger de la réaction entre des couches minces en Chrome et des substrats en Acier

Soutenu le **21/06/2012**

Devant le jury composé de :

Mr.	BOUKRAA Aomar	MC(A)	Président
Melle.	BELAKROUM Karima	MC(B)	Examinateur
Mr.	MOHAMMEDI Lazhar	MA(A)	Examinateur
Mr.	GHERIANI Rachid	MC(A)	Rapporteur

2011-2012

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier vivement **Mr.rachid Gheriani** *Maître de conférence à l'Université de Ouargla d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire, et qu'il trouve ici l'expression de ma très cordiale gratitude pour les conseils, le soutien et les encouragements qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation de ce travail. Ce travail a été réalise au Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique de Surface (LRPPS) à l'Université de Ouargla.*

Mes vifs remerciements à :

Monsieur **A.boukraa** *Maître de conférence au Département de sciences de la matière de la Faculté des Sciences et Technologie et des Sciences de la matière de l'Université Kasdi Merbah-Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

Monsieur **L. MOHAMMEDI** *Maître assistant à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla, et* **Melle. K. BELAKROUM** *Maître de conférence à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Je remercie tous les enseignants qui m'ont soutenu durant la préparation de ce mémoire avec de bons conseils : **Pr F.khelfaoui, Dr B.daoudi, Pr M.T.Meftah.**

Enfin, je remercie tous les amis et collèges de la promotion en particulier Soumaia Djaadi.

dédicaces

Je dédie le présent mémoire à :

Ma mère, et mon père qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement,

Ainsi que :

Mes frères..... .....

À toute ma famille.....

Et mes amis.....

A eux, je dédie ce mémoire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Introduction générale 01

Chapitre I : Les aciers et les traitements superficiels

I.1.Introduction 03

I.2.Définition de l'acier 03

I.3. Propriétés physiques de l'acier 03

I.4.Classification de l'acier 04

I.4.1.Classification selon leur composition chimique 04

I.4.2.Classification par le mode d'emploi 05

I.5.Diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C 06

I.5.1. Points caractéristiques du diagramme 07

I.6.Traitements thermiques des aciers 07

I.6.1. Traitements de recuit 07

I.6.2. Traitement de trempe 08

I.6.3. Traitements d'amélioration 08

I.7.Traitement de la surface 09

I.7.1.Traitement sans déposition d'un dépôt 09

I.7.2.Traitement avec déposition d'un dépôt 09

I.8.Méthodes de production des revêtements 10

I.8.1.Déposition chimique et physique en phase vapeur 10

I.8.1.1.Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) 11

a)- Evaporation thermique sous vide 11

b)- Pulvérisation cathodique 11

c)- Dépôt ionique 11

I.8.1.2.Dépôt en phase Vapeur Chimique (CVD) 12

I.8.2.Revêtement par Projection thermique 12

a)- Projection plasma 13

b)- Arc-fil 13

c)- Flamme 14

Chapitre II : Les carbures des métaux de transition

II.1.Introduction 16

II.2. Carbures des métaux de transition 16

II.2.1.Préparation des carbures 16

II.2.1.1.Métallurgie des poudres 16

II.2.1.2 .Déposition des couches minces 17

II.2.2. Carbures du groupe IV 17

II.2.3. Carbures du groupe V 18

II.2.4. Carbures du groupe VI 18

II.2.5. Structures des carbures des métaux de transition 19

II.3. Chrome 20

II.3.1.Définition 20

II.3.2.Structure cristalline du chrome 21

II.4.Structures et propriétés des carbures de chrome 21

II.4.1.Préparation des carbures de chrome 21

II.4.2.Relation de phase 21

II.4.3.Structures et paramètres cristallins 22

II.4.4.Réactivité chimique 22

II.4.5.Propriétés des carbures de chrome 22

II.4.5.1.Dureté 23

II.4.5.2.Usure 23

II.4.5.3.Frottement 23

II.4.5.4.Résistance à la corrosion 23

Chapitre III: Méthodes expérimentales

III.1.Introduction 24

III.2.Diffraction des Rayons X (DRX) 24

III.2.1. Principe 24

III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 26

III.3.1. Principe 26

III.4. Spectroscopie d'Électrons Auger (AES) 27

III.4.1.Dispositifs expérimentaux 28

III.4.2.Mécanisme de l'émission Auger 29

III.4.3.Analyse des couches minces par spectrométrie Auger 31

Chapitre IV : Résultats obtenus et discussion

IV.1.Matériaux utilisées et préparation des échantillons 32

1.1. Aciers utilisé comme substrat 32

1.2. Préparation des substrats 32

IV.2 Préparation du dépôt de Chrome 33

2.1. Traitements thermiques appliqué (recuit) 34

2.2. Mesure de l'épaisseur des revêtements déposés 34

IV.3.Résultats expérimentales 35

3.1. Analyse avec Diffraction des Rayons X (DRX) 35

3.2. Analyse morphologique avec Microscope Electronique de Balayage (MEB) 36

3.3. Analyse par Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) 36

3.3.1. Introduction 36

3.3.2. Analyse qualitative 37

3.3.3. Analyse quantitative des échantillons 43

3.3.4. Analyses des substrats revêtues et non recuit 44

3.3.5. Analyse des échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C pendant 30 minutes 47

IV.4.Discussion des résultats 49

IV.5.Conclusion général 51

Références bibliographiques 52

Liste des figures

Figure(I.1)	Diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C	6
Figure(I.2)	Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide	11
Figure(I.3)	Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique	12
Figure (I.4)	Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc	13
Figure (I.5)	Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique	14
Figure (I.6)	Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre	15
Figure (II.1)	Trois genres de structures des carbures des métaux de transition	19
Figure (II.2)	Diagramme de phase de système Cr-Cr_3C_2	21
Figure (III.1)	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	25
Figure (III.2)	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	26
Figure (III.3)	Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB	27
Figure (III.4)	Dispositif d'analyse de surface	28
Figure(III.5)	Distribution en énergie des électrons secondaires	29
Figure (III.6)	Diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide microanalyse	30
Figure (IV.1)	La trace obtenue avec le talystep	34
Figure (IV.2)	Positions angulaires de diffraction des rayons x des substrats non revêtues	35
Figure (IV.3)	Etude morphologique des échantillons 100C6/Cr recuit à 550°C, 30 minutes (Gx80)	36
Figure (IV.4)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, avant décapage ionique	37
Figure (IV.5)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, après 10 minutes de décapage ionique	38
Figure (IV.6)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, après 25	39

	minutes de décapage ionique	
Figure (IV.7)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, Avant de décapage ionique	40
Figure (IV.8)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 10 minutes de décapage ionique	41
Figure (IV.9)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 25 minutes de décapage ionique	42
Figure (IV.10)	Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 110 minutes de décapage ionique	43
Figure (IV.11)	Profiles AES des substrats revêtues et non recuit	46
Figure (IV.12)	Profiles AES des substrats revêtues et recuit à 700°C pendant 30 minutes	48

Liste des tableaux

Tableau (I.1)	les propriétés physiques de l'acier	4
Tableau (I.2)	Classification des aciers suivant la composition chimique	5
Tableau (I.3)	les classes d'aciers à outils	6
Tableau (II.1)	Méthodes de préparation de carbures	17
Tableau (II.2)	Propriétés du matériau chrome	20
Tableau (IV.1)	Composition chimique des substrats utilisés	32
Tableau (IV.2)	Conditions de nettoyage ionique et de déposition	33
Tableau (IV.3)	Facteurs de Sensibilité	44
Tableau (IV.4)	calcule les concentrations des éléments à étudier.	45
Tableau (IV.5)	calcule les concentrations des éléments à étudier	47
Tableau(IV.6)	Paramètres de diffusion	50
Tableau (IV.7)	Enthalpie et Energie de formation des carbures de Cr (en cal/mol)	50

Introduction Générale

Introduction Générale

L'utilisation de la déposition des couches minces dans le traitement des matériaux ou des pièces mécaniques, notamment les outils qui sont les clés de n'importe quelle opération d'usinage, a connu un développement rapide au cours des dernières décennies.

Les matériaux élaborés sous la forme de films minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique des films sont en effet fortement liées à l'interaction entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration des films.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont fréquemment les plus utilisés grâce à leur réfractérité exceptionnelle et leurs propriétés remarquables : stabilités thermiques, duretés plus élevées et faible résistivité électrique. Divers procédés, tels que les dépôts physique en phase vapeur (PVD) et chimique en phase vapeur (CVD), permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou multicouches [1].

Le but de ce travail, est de caractérisation avec spectroscopie d'électrons Auger AES, de la réaction interfaciale des couches minces de chrome déposées par la technique de pulvérisation cathodique RF avec des substrats en acier d'une nuance 100C6 contenant 1% en poids de carbone (d'après AFNOR). En suite l'ensemble est subi à des traitements thermiques sous vide dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C.

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, partie 1, nous présentons: La définition de l'acier et quelques propriétés physiques, puis les traitements thermiques des l'acier. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons les méthodes d'élaboration les plus couramment utilisées pour la réalisation des couches minces.

- Dans le deuxième chapitre, nous présentons des généralités sur les carbures des métaux de transition. Deux grandes parties ont été développées : les carbures des métaux de transition, puis les carbures de chrome.

- Le troisième chapitre, nous décrivons aussi les différentes méthodes de caractérisation utilisées telles que: La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à

balayage (MEB), et la spectroscopie d'électrons Auger AES pour l'analyse qualitative et quantitative.

- Les résultats expérimentaux des analyses réalisées sont exposés et discutés dans le quatrième chapitre.

- Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus.

Chapitre I :

Les aciers et les traitements superficiels

Les aciers et les traitements superficiels

I.1 Introduction :

Depuis longtemps, l'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de toutes les révolutions scientifiques et industrielles. Donc la connaissance de la structure et du comportement des aciers au cours de leur utilisation reste impérative.

I.2 Définition de l'acier :

Le mot acier à l'origine, désignait les alliages de fer contenant 0.10 à 1.70 % de carbone, forgeables, susceptibles de durcir par trempe. Les atomes de carbone plus volumineux (rayon 0.077nm) que les interstices existant entreles atomes de fer, distordent le réseau de fer .En plus d'autre effets, cette distorsion change la dureté de l'acier. Lorsque le carbone forme avec le fer une solution solide la dureté de l'acier augment. Cette définition a été élargie récemment aux variétés plus pauvres en carbone [2].

I.3 Les propriétés physiques de l'acier :

On résume les propriétés physiques de l'acier dans le tableau suivant:

Tableau (I.1) : les propriétés physiques de l'acier [3].

Les proprieties physiques	Les relations
La chaleur spécifique moyenne des aciers doux	C_m=0.11134+0.00455 (Formule de Levin et Schottky)
Le poids spécifique (g/cm^3)	D=7.876-0.03 (Formule de Grmlich)
Le coefficient thermique de dilatation linéaire (20-50°C)	C=0.1% coefficient=$13.86.10^{-6}$ C=0.75% coefficient =$13.55.10^{-6}$ (Maurer et schmidt)
La conductivité thermique (ca/cm.s.°C)	C=0.1% K=0.125(acier recuit) C=0.3% K=0.115 (acier recuit) (d'après Jakob)
La résistivité linéaire ($\mu\Omega.cm^2/cm$)	C= 0% R=*11* C= 1.7% R=*17*
Lamentation (Gauss)	De l'ordre 10000

I.4 Classification de L'aciers :

Plusieurs classifications des aciers se font sur la base de la composition chimique, le procédé d'élaboration et le mode d'emploi. On s'intéresse à quelques classifications :

4.1 Classification selon leur composition chimique :

On a désigné des alliages de fer et de carbone sous le nom aciers non alliés ou aciers au carbone, des alliages de fer plus ou moins carburés et d'autres éléments, en générale métalliques sous le nom d'acier alliés.

a- Acier au carbone : Contiennent du carbone en proportion croissante, du magnésium en proportion supérieure au carbone et des traces de phosphore de silicium et de souffre [4].

Tableau (I.2) : Classification des aciers suivant la composition chimique.

Qualité	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)	Allong (%)
Extra-doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02	30
Doux	0.25	0.4	0.04 0.06	0.03 0.10	0.02 0.03	25
mi-doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03	20
mi-dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03	15
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03	10
Extra-dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03	5

***b- Acier alliés* :** Composition variable suivant l'emploi, les éléments alliés sont en proportion variant généralement entre 0 et 5% [4].

Element allié	Ratio (%)	Observations
Carbone	0.2÷0.7	
Silicium	0.1÷0.7 2÷4 (aciers spéciaux)	Ressortstôles de transf.
Magnesium	0.3÷0.8 12÷14(aciers très durs)	Voisferrées
S,P,Cu,Ni,Cr,V,Molybdêne	< 0.1	——

4.2 Classification par le mode d'emploi :

On distingue les types suivant :

a) ***Les aciers de construction :*** Ils sont utilisés pour la construction,

b) ***Les aciers à propriétés physiques et chimiques spéciales*:** ils contiennent les aciers inoxydables, les aciers à propriétés magnétiques spéciales, les aciers à propriétés de dilatation, etc…

c) ***Les aciers à outils* :** ils sont utilisés dans la fabrication d'instruments (permettant de façonner les matériaux).Les nuances d'aciers à outils sont rangées selon le mode de travail de l'outil, en quatre classes comme le montre le tableau (1.3):

Tableau (I.3): les classes d'aciers à outils[2].

Classes	Caractéres communs
Aciers à outils au carbone	Aciers d'usage général
Aciers à outils alliés pour travail à froid	Aciers à haut résistance
Aciers à outils alliés pour travail à chaud	Aciers résistant aux chocs thermiques
Aciers rapides	Aciers sur carburés

I.5 Diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C :

C'est le diagramme d'équilibre Fer-carbone métastable. Il représente la composition des phases et la structure des alliages dont la concentration varie du fer pur à la cémentite. La cémentite correspond à 6,67 % de carbone, ***figure (I.1).***

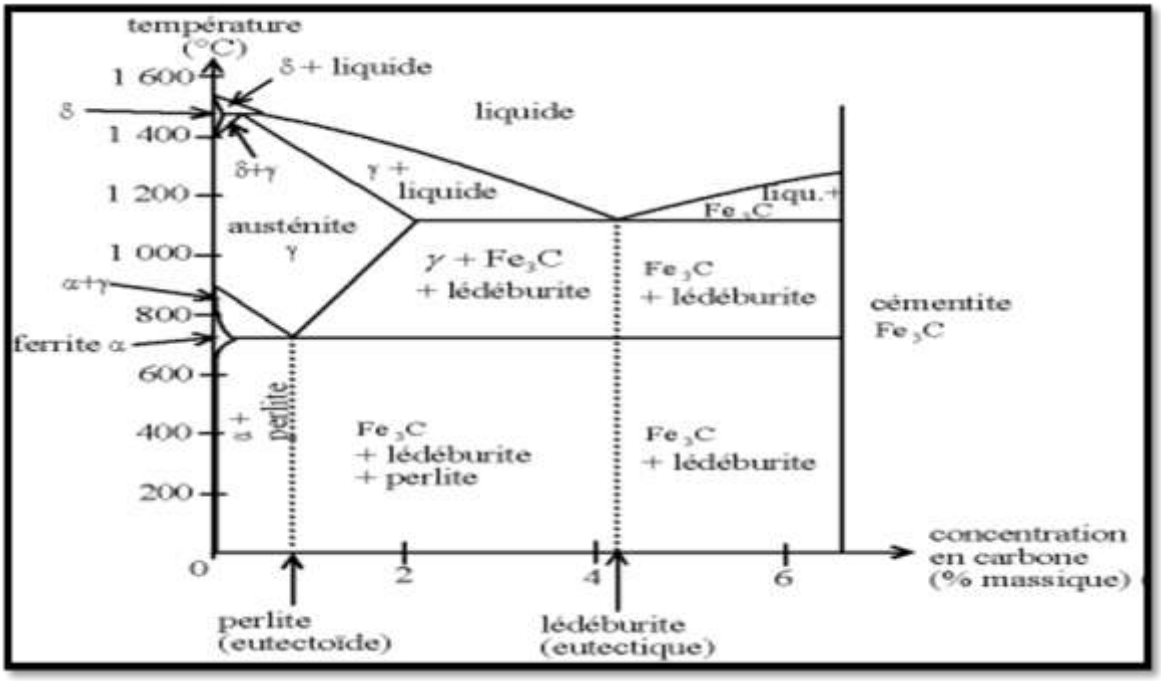


Figure (I.1) *: Diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C* [5].

Le diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C métastable, possède une structure analogue à celle du système eutectique plomb-antimoine. Les complications qui existent dans le fer sont les différentes modifications allotropiques du fer et les différentes capacités de dissolution du carbone. Les aciers et aciers de moulage se solidifient selon le système métastable, tandis que la solidification des fontes de moulage s'effectue, le plus souvent, suivant la forme stable et métastable suite à la haute teneur en carbone et en refroidissement lent.

5.1 Les points caractéristiques du diagramme d'équilibre Fe-Fe_3C :

- **A** : correspond à la température de fusion du fer pur (1539°C).
- **D** : correspond à la température de fusion de la cémentite (1392°C).
- **B** : 0,51 % C dans la phase liquide en équilibre avec la ferrite δ et l'austénite à la température péritectique 1493°C.
- **H** : 0,10 % C teneur limite du carbone dans la ferrite δ à 1493°C.
- **I** : 0,16 % C dans l'austénite à la température péritectique 1499°C.
- **N** (1392°C) et **G** (910°C) marquent la transformation polymorphe réciproque ferrite-austénite (δγ).
- **E** : 2,1 % C teneur limite du carbone dans l'austénite à la température eutectique (ECF 1147°C).
- **S** : 0,8 % C dans l'austénite à la température eutectoide 727°C.
- **P** : 0,02 % C teneur limite dans la ferrite à la température eutéctoïde 727°C.
- **C** : 4,3 % C transformation eutectique à la température 1147°C.

Les alliages à teneur en carbone inférieure ou égale à 2,06 % C s'appellent aciers et dont la teneur en carbone est supérieur à 2,06 % C s'appellent fontes. Cette délimitation coïncide avec la solubilité limite du carbone dans l'austénite. L'austénite possède une structure très plastique, ce qui rend les aciers malléables, les fontes possèdent de bonnes propriétés de fonderie, un point de fusion plus bas et des retraits plus petits dus à la présence dans la structure du composant eutectique lédéburite [6].

I.6 Traitements thermiques des aciers :

Les traitements thermiques des aciers consistent à mettre en application les nombreux changements structuraux qui peuvent découler des transformations de phase ainsi que des phénomènes de recristallisation et de diffusion. On peut les subdiviser en trois groupes :

1) Les recuits ;
2) Les trempes ;
3) Les traitements d'amélioration (revenus).

6.1 Traitements de recuit :

On distingue le recuit de diffusion, le recuit d'adoucissement, le recuit de normalisation et le recuit de détente.

- ***Le recuit de diffusion*** a pour but de diminuer l'hétérogénéité chimique résultant déségrégations produites au cours de la solidification de l'acier. Comme la vitesse de diffusion est une fonction croissante de la température, ce type de recuit se fera à la température la plus élevée possible. Le résultat obtenu dépendra de la vitesse de diffusion des éléments, des différences de concentration et des distances de diffusion. Les hétérogénéités dues à la précipitation au cours du refroidissement de phases solides insolubles ne seront pas éliminées par un tel traitement.
- ***Le recuit d'adoucissement*** a pour objet de conférer à l'acier la structure correspondant à la dureté minimale, par exemple des carbures globulaires dans une matrice de ferrite. On obtiendra ainsi les meilleures conditions pour le formage par pliage, laminage à froid et, dans le cas des aciers à plus de 0,5% de carbone, la meilleure usinabilité.
- ***Le recuit de normalisation*** (ou perlitisation) a pour but de produire une structure à grains fins régulièrement répartis dans un acier perlitique. On élimine ainsi les hétérogénéités mécaniques et cristallographiques qui proviennent du laminage ou de l'hétérogénéité du grain caractérisant l'état brut de coulée.
- ***Le recuit de détente*** est destiné à supprimer les contraintes produites par la solidification, le refroidissement, la déformation à froid ou des traitements thermiques spécifiques. Ce traitement s'effectue donc toujours à une température inférieure à 720°C.

6.2 Le traitement de trempe :

La trempe d'un acier consiste en un refroidissement rapide à partir du domaine austénitique afin d'éviter la formation de constituants intermédiaires et de faire apparaître la martensite. On cherche généralement dans ce cas à obtenir la dureté maximale pour la nuance d'acier considérée.

Lorsque l'on désire une dureté moindre, il est possible de jouer sur la vitesse de refroidissement en modifiant la nature du bain de trempe (l'huile par exemple a un pouvoir refroidisseur inférieur à celui de l'eau).

6.3 Les traitements d'amélioration :

Ce sont des traitements spécifiques visant à conférer à l'acier les meilleures propriétés mécaniques pour une application déterminée. Comme en général la meilleure résistance correspond à la structure la plus fine et la plus homogène, ces traitements auront d'abord pour

but d'affiner la structure de l'acier, c'est à dire non seulement d'affiner le grain mais aussi d'obtenir la plus fine dispersion des carbures dans la ferrite [7].

I.7 Traitement de surface :

La dégradation des pièces mécaniques par la fatigue, la corrosion, l'usure, le grippage débute toujours par la surface; par conséquent la surface ; doit avoir des caractéristiques mécaniques particulières (dureté élevée, précontraintes de compression…). Pour améliorer les propriétés superficielles, les procèdes de traitement de surface se divisent en:

- Traitement de modification de zones superficielles (sans déposition d'un dépôt).
- Traitement par déposition d'un revêtement sur la surface, obtenu par la diffusion d'élément d'alliage.
- Traitement par un double traitement, chimique par diffusion ensuite thermique par trempe et revenu.

7.1 Traitement sans déposition d'un dépôt :

Les traitements sans dépôt conduisent aux modifications des propriétés de surface par altération de la microstructure et / ou composition initiale. Par les traitements de durcissement superficiels, on peut par exemple améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'usure. La modification de la microstructure s'effectue par traitement thermique superficielle; par trempe superficielle qui conduit à améliorer les propriétés mécaniques de la surface.

La modification de la composition s'effectuer par traitement thermochimique ou mécanique de la surface qui agit par déformation plastique. Ces traitements ont introduit des contraintes de compression. Ils sont appelés parfois les traitements de précontraintes superficielles. Ces contraintes s'opposent aux contraintes en service.

7.2 Traitement avec déposition d'un dépôt :

Les procédés précédents présentent des inconvénients; d'où les recherches sont orientées vers un autre type de traitement qui consiste en l'élaboration d'un revêtement de nature différente du matériau de base. La forme de revêtement est une couche mince qui couvre la surface, il est très adhérent et ne rompe pas facilement ; il peut être un dépôt chimique, électrochimique ou en phase vapeur [8].

I.8 Méthodes de production des revêtements:

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,…).

Dépôt d'atomes, de molécules ou d'ions :

Il comporte les procédés de base suivant:

- Dépôt physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapeur Déposition).
- Dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapeur Déposition).
- Dépôt électrochimique.

Dépôt de particules solides ou liquides : Dans cette catégorie entrent les procédés de projection thermique. En général, les procédés d'élaboration de revêtement font appel à trois composantes:

Une source : c'est là qu'est concentré le matériau à déposer, qui peut être un creuset d'un évaporateur sous vide, une cible de pulvérisation ou une centrale gazeuse.

Un substrat : c'est la pièce à revêtir et qui est le siège du phénomène de condensation.

Un milieu : c'est le siège du phénomène de transfert de matière en phase vapeur et qui sépare la source du substrat [9].

8.1 Déposition chimique et physique en phase vapeur :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique CVD et de dépôt en phase vapeur physique PVD. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la ***figure (I.2).***

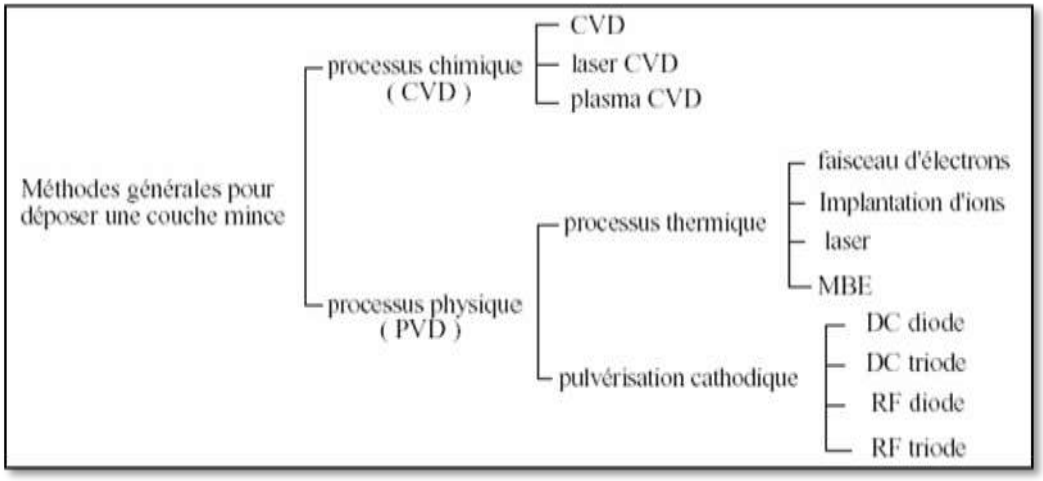


Figure (I.2): Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [10].

8.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) :

Il se réalise en trois étapes, premièrement, la vaporisation de l'espèce à dépose ensuit, le transfert de vapeur sous vide (ou travers un gaz réactif) de la source au substrat ; finalement, la condensation de la vapeur sur le substrat. Le dépôt peut se forme par:

a) Evaporation thermique sous vide : La vaporisation de matériau source peut être obtenue par effet Joule, par induction ou par faisceau Laser. Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Le principal point faible de cette technique est qu'elle entraîne une adhérence faible. Elle utilisée dans l'optique en décoration et pour le revêtement de substrat.

b) Dépôt ionique : L'espèce à déposer est obtenue par évaporation thermique sous vide, la seul différence est que cette vapeur passe à travers une décharge luminescente avant d'arriver au substrat, il est soumis à un bombardement par les espèces énergétiques. Ce procédé permet d'améliorer la qualité du dépôt (l'adhérence), mais cette méthode a de nombreux défauts ponctuels [11].

c) La pulvérisation cathodique : Mise en évidence par Grove en 1852.Cette méthode consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions en argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes (***figure I.3***).

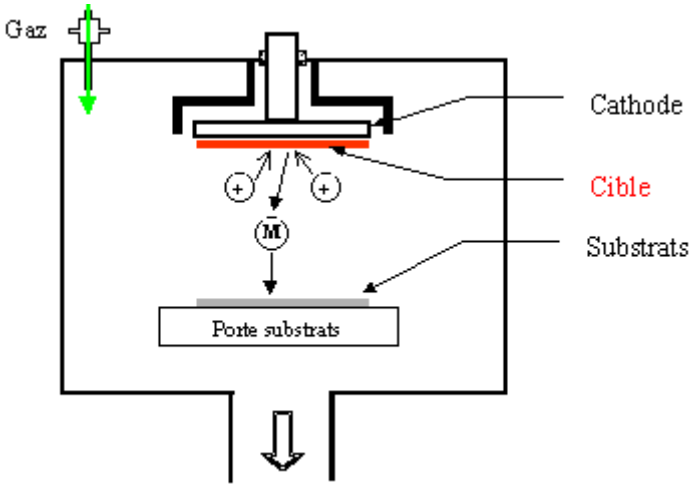


Figure (I.3) : Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

On introduit l'argon dans l'enceinte de dépôt sous une faible pression, la cathode sur laquelle est montée la cible de pulvérisation constituée du matériau à déposer est polarisée négativement. Une décharge électrique se forme entre la cathode et les substrats, et le milieu gazeux devient ionisé, il s'ensuit la coexistence d'ions positifs négatifs et d'espèces neutres ce qu'on appelle un plasma. Sous l'effet de différence de potentiel, les ions argon attirés par la cathode, bombardent la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats [12].

8.1.2 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

Le dépôt CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport.

8.2 Revêtement par Projection thermique :

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer,

sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma).

a) La projection plasma :

La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le jet de plasma est caractérisé par des températures comprises entre 10000 et 14000 K. Les vitesses de l'écoulement sont typiquement de l'ordre de 800 à 2200 m/s en sortie de tuyère avec un plasma ayant une très faible densité (1/30 à 1/40 du gaz froid).
Les particules de poudre sont introduites dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée ***figure (I.4).***

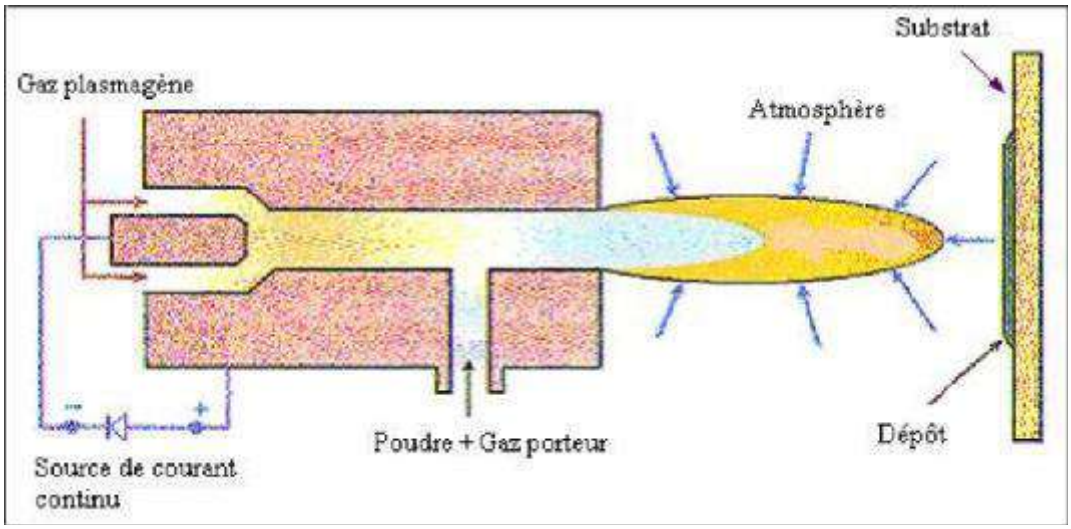


Figure (I.4) : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc.

Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux.

b) Arc-fil :

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée Industriellement en Europe depuis 1945. Le principe consiste à créer un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air) qui le projette sur le substrat ***figure (I.5).***

Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500A.

Ils sont essentiellement constitués de deux parties :

- la première sert à l'entraînement des fils.
- la seconde assure la fusion et la projection du métal fondu.

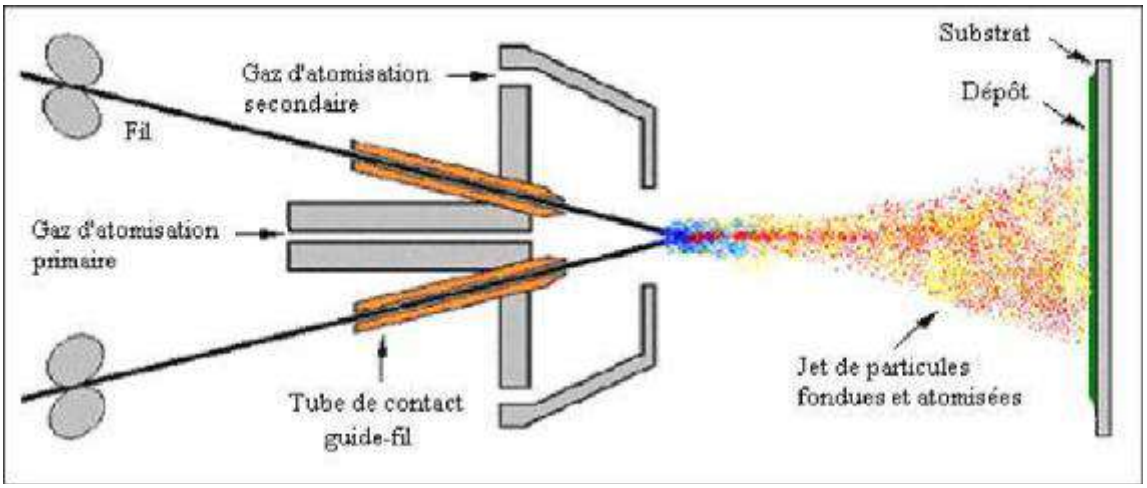


Figure (I.5): Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique.

c) Flamme :

Le procédé de projection par flamme est basé sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air. Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat *(figure I.6).* Les températures de la flamme sont de l'ordre de 3000 °C.

La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (~50 m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3 kg /h, sans échauffement important du substrat (T < 250 °C).

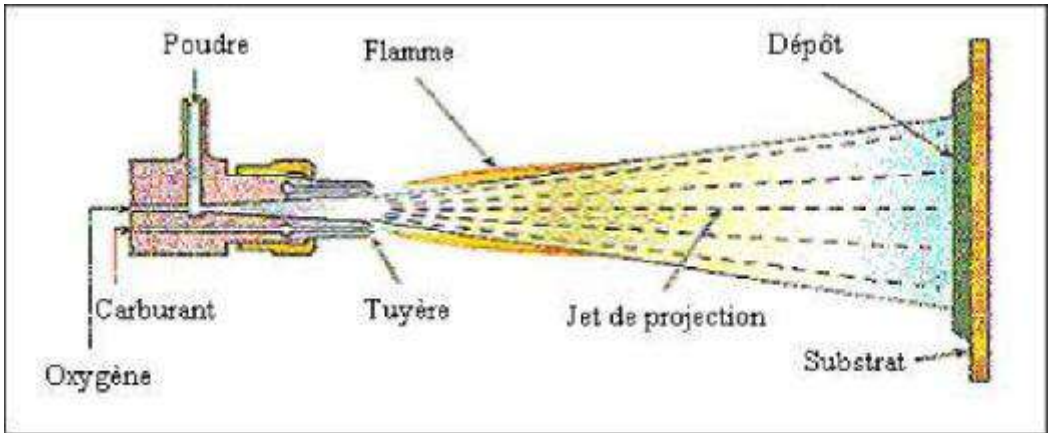


Figure (I.6) : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre.

Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et chargés éventuellement en carbures) [13].

Chapitre II:

Les carbures des métaux de transition

Les carbures des métaux de transition

II.1 Introduction :

Les matériaux durs sont devenus progressivement très importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces résistant à l'usure. On s'intéresse dans ce qui suit uniquement aux revêtement déposés par CVD et PVD, car ces techniques sont actuellement utilisées dans l'industrie.les matériaux les plus utilisées sont les métaux durs (Cr,Mo) et les carbures des métaux de transition.

II.2 Les Carbures des métaux de transition :

Les carbures sont des combinaisons de carbone avec un autre élément ou plus, de système périodique, qui peut appartenir aux groupes IA, IIA, IIIA et peut être aussi un métal de transition du groupe IV, V, VI. Les éléments métalliques généralement forment des carbures et des nitrures ; ils peuvent être divisés en plusieurs types avec différentes structures et caractéristiques physico-chimiques .Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont des composés contenant deux types d'atomes dont un type est un métal de transition, comme le Ti, le W, …etc. et l'autre est du carbone ou azote.

2.1 Préparation des carbures :

Plusieurs techniques sont employées pour la préparation des carbures. On s'intéresse ici à deux seulement : la métallurgie des poudres et la déposition des couches minces.

2.1.1 Métallurgie des poudres :

Le tableau (II.1), résume les méthodes utilisées en métallurgie des poudres pour préparer les carbures polycristallins [14,15]. La réaction directe des deux éléments (métal en poudre et carbone) se fait par fusion ou frittage. La consolidation des carbures sous des formes utiles se fait par frittage (puis traitement thermique) ou par compression chaud.

Tableau (II.1) : Méthodes de préparation de carbures**.**

Methods	**Reactions**
a)- Réaction directe des éléments dans une atmosphère protectrice ou sous vide.	M+C → MC MH+C → MC+H2
b)- réaction directe de l'oxyde du métal avec le carbone en excès dans une atmosphère protectrice ou réductrice.	MO + C → MC + CO
c)- réaction du métal avec un gaz organique.	M + CxHy → MC + H2 M + CO → MC + CO2
d)- décomposition d'un halogénure du métal en présence d'hydrogène.	MCl4 +CxHy + H2 → MC + HCl + (CmHn)
e)- décomposition du métal carbonyle en présence d'hydrogène.	M + H2 → MC + (CO, CO2, H2, H2O)

2.1.2 Déposition des couches minces :

Des couches minces de carbures peuvent être obtenues par dépôt direct des carbures sur des supports, ou par dépôt du métal ou d'un halogénure du métal à travers un gaz organique réactif. Une autre méthode indirecte peut être utilisée pour l'obtention de carbures. Elle consiste à déposer une couche de métal pur sur des substrats en acier riche en carbone puis recuire l'ensemble sous vide à une température suffisante. Ce qui provoque la diffusion du carbone du substrat vers la couche superficielles du métal et par la suit sa liaison avec les atomes métalliques.

2.2 Les carbures du groupe IV :

Parmi tous les carbures de métaux de transition, le TiC élaboré par CVD et PVD est le plus étudié. Le revêtement TiC déposé par CVD apparaît pour la première fois en 1950 [16]. Plusieurs revêtements de TiC ont été préparés par les méthodes CVD utilisant $TiCl_4$, CH_4 et H_2. Le méthane fourni le carbone nécessaire pour la réaction ($TiCl_4+CH_4 \rightarrow TiC+4HCl$), et le si le substrat contient du carbone, des quantités importantes de cet élément diffusent et réagissent avec le dépôt.

Les films TiC élaborés par CVD croissent habituellement suivant des orientations préférentielles. Pour ces films la dureté maximale (2800-3000 $Kg.mm^{-2}$) a été mesurée sur les spécimens préparés à 1050°C et dont l'orientation de croissance est quelconque.

Les films de carbures de zirconium (ZrC) ont été étudiés et proposés comme revêtement de protection en vue de diminuer l'usure. Il est trouvé que ce carbure présente une grand stabilité même a des température supérieures à 1500°C [17,18].

Les revêtements de carbures de hafnium (HfC) dont la dureté est comprise, généralement, entre 1600 et 2800 $Kg.mm^{-2}$ sont intéressent dans la technologie de surface. Leur application principale est dans le revêtement des outils de coupe cémentés par CVD [18 bis].

2.3 Les carbures du groupe V :

Bien qu'ils possèdent des propriétés similaires à ceux du groupe IV, les carbures VC, NbC et TaC, utilisés comme revêtement minces résistant à l'usure ont été peu étudiés en détail. Des films de NbC ont été préparés étudiés. Ces films présentent un caractère supraconducteur à haut température de transition [17]. Le carbure de vanadium VC était déposé par CVD sur des substrats en aciers. Horvath et Perry [19] ont montré que des structures denses equiaxiales peuvent se forme avec une dureté de 2600 $Kg.mm^{-2}$.

Les procédés PVD et ablation laser ont été, récemment mis en œuvre pour la déposition des couches minces de carbures de Tantale.

2.4 Les carbures du groupe VI :

Le WC est le carbure qui maintient sa dureté à haut température et il est le composé majeur des carbures de cémentation. Il a été également étudié sous forme de couches minces. Il est montré que ces couches contiennent du monocarbure WC ainsi que W_3Cet W_2C [20,21]. Srivastavu et al. [20] ont montré que les films de carbure de tungstène déposés sur des substrats chauffés à 200°C sont multiphasés (contenant le moni-, le di- et le tricarbure), tandis que dans l'intervalle de température 400-500°C les couches sont monophasées (elles contiennent WC).

Dans le système Cr-C trois phases peuvent exister : $Cr_{23}C_6$ (CFC complexe), Cr_7C_3(HC) et Cr_3C_2 (orthorhombique). Des revêtements de carbures de chrome ont été déposés par CVD [22] et peu de travaux ont été consacrés à l'élaboration des carbures de chrome par les

techniques PVD. Komia et al. [23] ont rapporté que les films qu'ils ont obtenus sont biphasés : ils contiennent Cr et Cr_7C_3 avec une dureté comprise entre 1300 et 2100 $Kg.mm^{-2}$.

2.5 Les structures des carbures des métaux de transition :

On distingue trois genres de structure des carbures des métaux de transition (figure II.1) selon le type de réseau de métal :

La structure B1 (NaCl), où les sites interstitiels octaédriques de l'élément métallique, de type (CFC), sont totalement occupés par les atomes de carbone. Elle présente le monocarbure stœchiométrique des groupes IV et V. Par exemple TiC, ZrC, HfC, VC, NbC et TaC.

La structure L'3, où les atomes de carbone occupent la moitié des sites interstitiels octaédrique du sous-réseau de l'élément métallique, de type hexagonal compact (Hcp) existe dans les composés stœchiométriques de type M_2C. par exemple V_2C, Ta_2C, Mo_2C et W_2C.

La structure WC, où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau de l'élément métallique, est hexagonal simple [1].

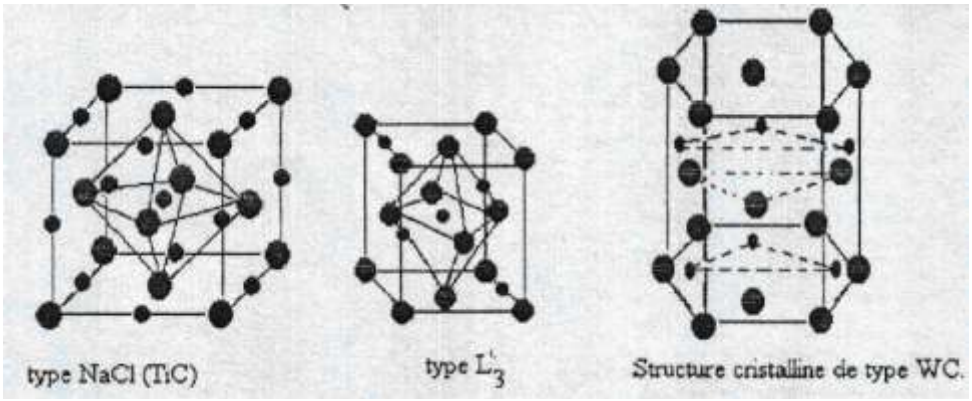


Figure (II.1) : Trois genres de structures des carbures des métaux de transition

II.3 Le Chrome :

3.1 Définition :

Le chrome (Tableau II.2) a été découvert par **Louis Nicolas Vauquelin** (France) en 1797. Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, son étymologie vient du grec « chroma » signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant, le chrome est utilisé en métallurgie :

- Comme constituant d'alliage (acier inoxydable),
- Dans le plaquage au chrome,
- Et dans l'aluminium anodisé.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (lunetterie). Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures.

Tableau (II.2) : Propriétés du matériau chrome [24].

	Propriétés du chrome	
Propriétés générales	Nom, Symbole, Numéro	Chrome, Cr, 24
	Série chimique	Métal de transition
	Groupe, Période, Bloc	6, 4, d
	Masse volumique	7140 kg/m^3
Propriétés atomiques	Masse atomique	51,9961 u
	Rayon atomique (calc)	140 (166) pm
	Configuration électronique	[Ar] $3d^5 4s^1$
Propriétés physiques	Température de fusion	2130 °K
	Température de vaporisation	2945 °K
	Densité	7.19$g.cm^{-3}$ (293 °K)
	Résistivité électrique	12,9 μΩcm
	Conductibilité thermique	93,7 $Wm^{-1}K^{-1}$

3.2 Structure cristalline du chrome :

Le chrome est un métal blanc grisâtre susceptible d'acquérir un beau poli. Sa structure cristalline est cubique centré, (arête 2.8 angströms). Le chrome fond à très haute température (1800° C). Le coefficient de dilatation linéaire du chrome est : $\alpha = 8 \times 10^{-6}$.

A l'état de dépôt électrolytique normal, la dureté de chrome est très élevée, de l'ordre de 1000 HV, ce qui correspond à environ 70 HRC, et par extrapolation à 800 HB. Sous l'influence de traitements thermiques à partir de 400° C la dureté des dépôts de chrome, quelque soit le mode opératoire avec lequel ils ont été obtenus, décroît jusqu'à atteindre 200 HV environ pour un traitement thermique à 1200° C [25].

II.4 Structures et propriétés des carbures de chrome :

4.1 Préparation des carbures de chrome :

Les carbures de Cr ont été observés depuis 1893, quand MOISSAN [26] a préparé Cr_3C_2 et ″Cr_4C″ dans un four électrique. Les carbures de chrome peuvent être produits par l'échauffement d'un mélange de Cr_3O_2 et le carbone dans une atmosphère d'hydrogène. Au dessous de 1600°C [27]. Des couches du chrome carbonyle. Le métal peut réagir avec le méthane à 600-800°C [15].

4.2 Relation de phase :

D'après le diagramme de phase du système binaire Cr-C, figure (II.2), il existe trois phases: $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2.Dans les travaux antérieures on donnait Cr_4C comme formule de la première phase [28].

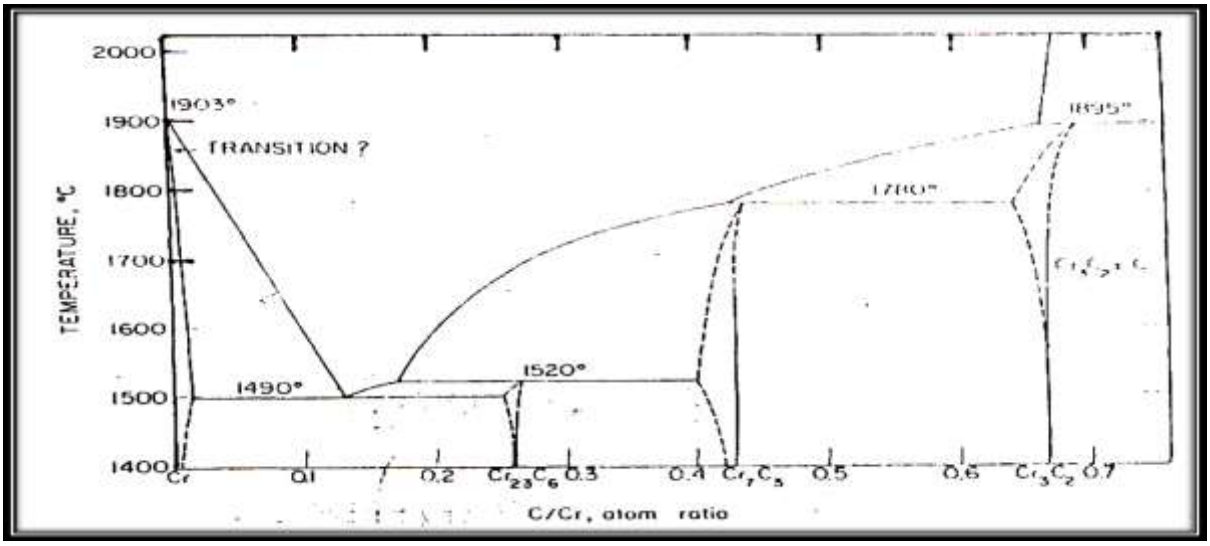


Figure (II.2): Diagramme de phase de système Cr-Cr_3C_2.

D'après Smith [29], la solubilité du carbone dans le chrome est très faible (Rc0.014-0.32.%) même au point eutectic.Par conséquent le carbone abaisse le point de la fusion du chrome d'environ 0.13°C/ppmc. BLOOM et GRANT [30] trouvent que les points de fusion péritectique de $Cr_{23}C_6$, Cr_7C et Cr_3C_2 sont : 1520°, 1780°C et 1895°C respectivement. Le point de fusion eutectic deCr- $Cr_{23}C_6$ se situe à 1498°C.

4.3 Structures et paramètres cristallins:

Le chrome a une structure cubique centrée (A2) avec a_0=2.8829A° [31]. Cette phase a été trouvée aussi dans les aciers par Allten et al. [32] sous la forme (Cr, Fe) $_{23C6}$ avec un paramètre du réseau a_0=10.60A°. La phase Cr_7C_3 à également été trouvée dans les aciers.

Sa structure est reportée par Westgren [33] comme hexagonale avec a_0=14.02A° et .c_0=4.53A°. Cr_3C_2 a une structure orthorhombique [34] avec a_0=2.82A°, b_0=5.52A°, c_0=11.46A°.Ces paramètres sont aussi déterminés par Stecher et ol [35].

4.4 Réactivité chimique :

Tous les carbures sous forme de poudre commencent à s'oxyder à 700°C. Les carbures sont Cr_3C_2 et $Cr_{23}C_6$ sous forme massive restent pratiquement non affectés jusqu'à 1000°C.

KOSALAPOVA et SAMSONOV [36] rapportent que Cr_7C_3 est attaqué à 800°C. Ces carbures sont encore plus réactifs dans la vapeur. Cr_3C_2 brule dans O_2 à T< 1050°C. Il est insoluble dans H_2SO_4 chaud, mais il se dissout dans l'acide perchlorique bouillant. Cr_7C_3 brule est se dissout dans H_2SO_2 chaud et dilué à la température 1100-1150°C. Cr_4C subit une combustion incomplète même à 1200°C et se dissout facilement dans H_2SO_4 dilué à chaud.

4.5 Propriétés des carbures de chrome :

L'évaluation des possibilités d'utilisation des divers matériaux dans les états variables auxquels ils peuvent être amenés par des traitements se fait en déterminant un certain nombre de grandeurs relatives aux diverses propriétés du métal. Les plus courantes, sinon les plus importantes, se rattachent, d'une part, à la résistance, c'est-à-dire à la résistance opposée aux déformations, d'autre part, à la ductilité, c'est-à-dire à la capacité de se déformer sans se rompre. Ces deux qualités étant dans une certaine dépendance.

4.5.1 Dureté :

Parmi les grandeurs les plus couramment déterminées, nous citons d'abord la dureté, qui s'exprime comme une résistance à l'enfoncement. La dureté du carbure de chrome varie selon la qualité du chrome déposé, par électrolyse par exemple, la valeur est de (1500-1800) HV.

4.5.2 Usure :

L'usure est provoquée par un enlèvement de matière d'une surface en contact et en mouvement relatif avec une autre surface. La composition, la microstructure, la topographie de la surface, la présence ou l'absence de lubrifiant ou d'autres médias, la charge, la vitesse de Contact, et la température, sont des facteurs déterminant taux d'usure. Le carbure de chrome a une résistance excellente de l'usure adhésive, l'usure abrasive et l'usure érosive. En général, la durée de vie moyenne des pièces revêtues en carbure de chrome est multipliée par 5 à 10 fois. Les couches de protection contre l'usure obtenues conviennent particulièrement pour des applications à hautes températures et elles ont parfaitement fait leurs preuves dans l'industrie chimique ainsi que dans l'aviation.

4.5.3 Frottement :

Le carbure de chrome possède un très faible coefficient de frottement, qui en fait un très bon matériau pour les frottements dans les usages industriels et notamment les frottements à sec. Le carbure de chrome maintien la résistance à l'usure par frottement à des températures allant jusqu'à 482 °C.

4.5.4 Résistance à la corrosion :

La résistance à la corrosion des carbures de chrome est en général très bonne. Son pouvoir de protection contre la corrosion est considérablement amélioré par une sous-couche de nickel. Pratiquement les carbures de chrome se distinguent par leur très haute stabilité chimique et thermique. Ils résistent à tous les agents chimiques (sauf l'acide chlorhydrique), même à une haute température. Ils sont inoxydables jusqu'à 800 °C [37-38].

Chapitre III:

Méthodes expérimentales

Méthodes expérimentales

III.1 Introduction :

Les spectroscopies électroniques et ioniques destinées à analyser des solides d'origines extrêmement variées reposent sur le principe de l'excitation des éléments constituant le matériau –cible par des photons X, des électrons ou des ions auxquels on a communiqué une énergie cinétique suffisante pour perturber le système. Les électrons (photoélectrons, électrons issus de la désexcitation Auger) et les ions émis ou rétrodiffusés par différent événements et mécanismes sont soumis soit à une analyse énergétique, soit à une analyse en masse pour les ions positifs et négatifs issus du processus d'érosion.

III.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

2.1 Le principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la *figure (III.1).*

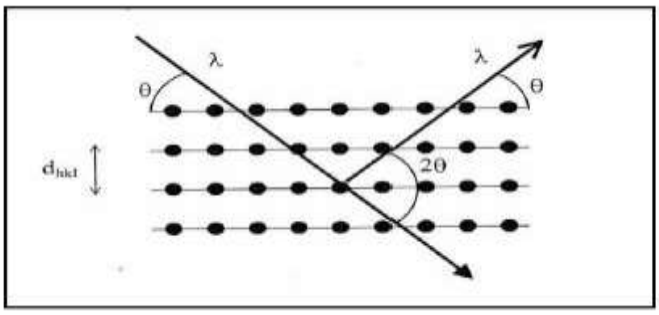


Figure (III.1) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} .\sin(\theta_{hkl}) = n.\lambda \quad \text{.....(III.1)}$$

Avec :

θ_{hkl} l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (*hkl*).

d_{hkl}: la distance interarticulaire entre les plans diffractant.

λ: La longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

Le spectre est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle **2θ** formé avec le faisceau direct. L'étude du spectre permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

III.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB):

Le microscope électronique à balayage (MEB) (scanning electron microscopy -SEM en anglais) a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons

et grâce aux recherches d'Oatley et de ses condisciples à Cambridge. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

3.1 Le principe :

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L"interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (*figure III.2*). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

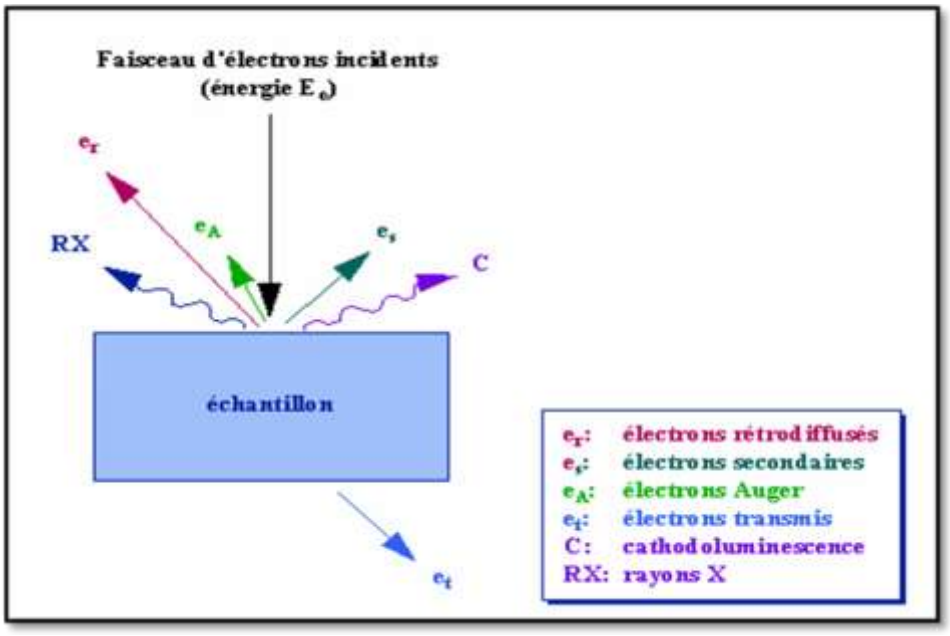


Figure (III.2) : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous ***figure (III.3)*** [1].

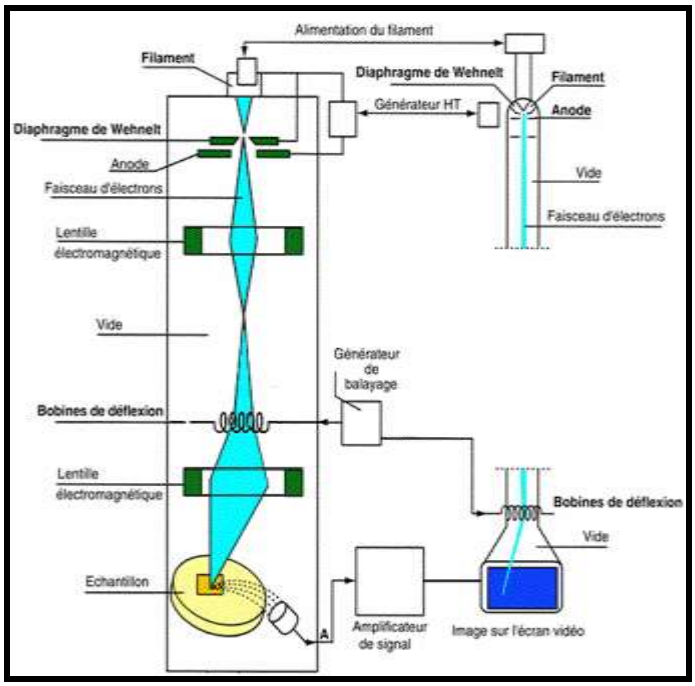


Figure (III.3) : Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

III-4 La Spectroscopie d'Électrons Auger (AES) :

La spectrométrie d'électrons Auger est essentiellement une méthode d'analyse d'extrême surface, c'est-à-dire l'analyse des premières couches atomiques d'un solide. Elle permet la détermination et la détection des éléments, et éventuellement leur quantification. Elle permet aussi, dans certains cas de connaitre l'état de liaison de ces éléments.

Associée à l'érosion ionique, la spectrométrie d'électrons Auger est largement utilisée pour l'analyse des couches minces. C'est la méthode dite ″profil de répartition en profondeur″ : elle donne le profil de répartition des éléments en fonction de la profondeur dans une couche mince.

La possibilité de produire des faisceaux d'électrons de faible diamètre (<1μm) peut éliminer les effets de bords du cratère durant l'érosion ionique. Parmi les différents processus qui se produisent lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie cinétique de l'ordre du KeV interagit avec un solide, deux sont particulièrement intéressants pour la caractérisation des

matériaux. La génération de rayons X secondaires, utilisés en microanalyse X (EDS) et la génération d'électrons secondaires utilisés en spectrométrie d'électrons secondaires: AES (Auger Electron spectrometry) et en microanalyse Auger à balayage (SAM) pour l'obtention d'images Auger [39].

4.1 Dispositif expérimental :

Le spectromètre Auger ***figure (III.4)*** est constitué d'un canon fournissant les électrons primaires et d'un analyseur chargé d'effectuer la discrimination en énergie des électrons émis par l'échantillon. L'ensemble est placé dans une enceinte à ultra-vide (< 10^{-8} mbar), ce qui est très important pour minimiser la pollution de surface. D'autres accessoires sont parfois nécessaires: mesure du vide et des pressions partitielles. Système de transfert, porte échantillon chauffant, canon à ions pour le décapage (nettoyage et profil) et collecteur d'électrons secondaires [2].

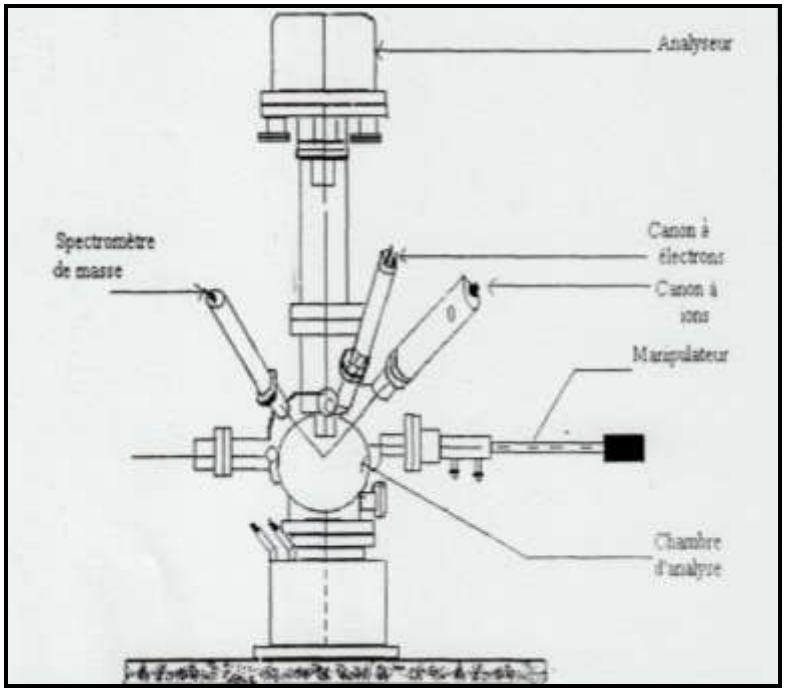


Figure (III.4): Dispositif d'analyse de surface.

4.2 Mécanisme de l'émission Auger :

La distribution angulaire des électrons secondaires ***figure (III.5)***, peut être partagée en quatre zones, selon l'énergie de ces électrons. La région qui concerne les électrons Auger est la zone III.

Zone IV : Région correspondant aux électrons secondaires ″vrais″ (courbe en trait discontinu résultant principalement des processus en cascade dans le solide). Ces électrons sont utilisés en microscopie électronique à balayage (MEB).

Zone III : Région des électrons secondaires résultant du processus Auger.

Zone II : les électrons primaires subissent des pertes caractéristiques d'énergie (pertes plasmons) pertes d'excitation électrique et pertes d'ionisation.

Zone I : Les électrons primaires rétrodiffusés élastiquement ou quasi-élastiquement (pertes phonons).

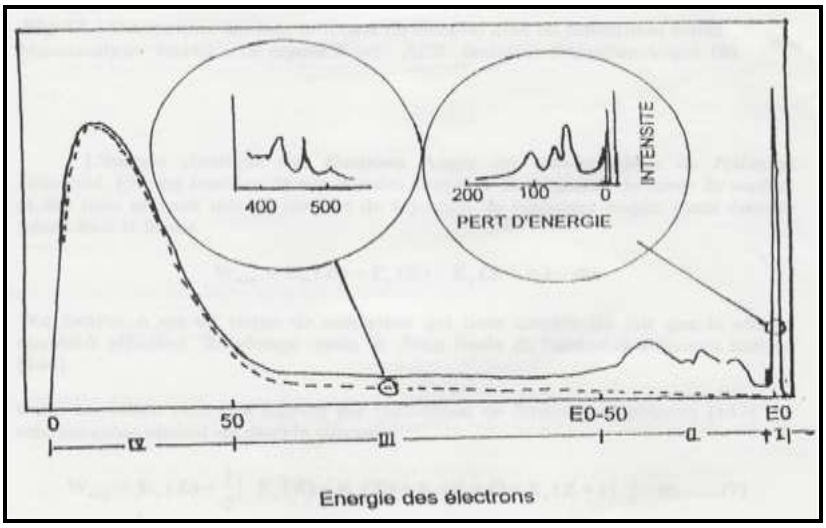


Figure (III.5) : Distribution en énergie des électrons secondaires.

Lorsque l'émission d'un électron Auger a lieu, trois niveaux atomiques sont mis en jeu comme montré dans la *figure (III.6).* Sous l'effet de l'impact du faisceau d'électrons primaires, un électron d'une couche interne ($\mathbf{E_{W)}}$ est expulsé. Le trou ainsi crée, sera occupé par un électron provenant d'une couche externe ($\mathbf{E_X}$).

L'occupation de ce trou s'accompagne d'un transfert d'énergie de cet électron à un électron d'une couche plus externe ($\mathbf{E_Y}$). L'énergie transférée ($\mathbf{E_W - E_X)}$ provoque l'éjection

de l'électron de la couche ($\mathbf{E_Y}$) hors du solide: c'est l'électron Auger ; ou bien cette énergie est émise sous forme de photons **X**.

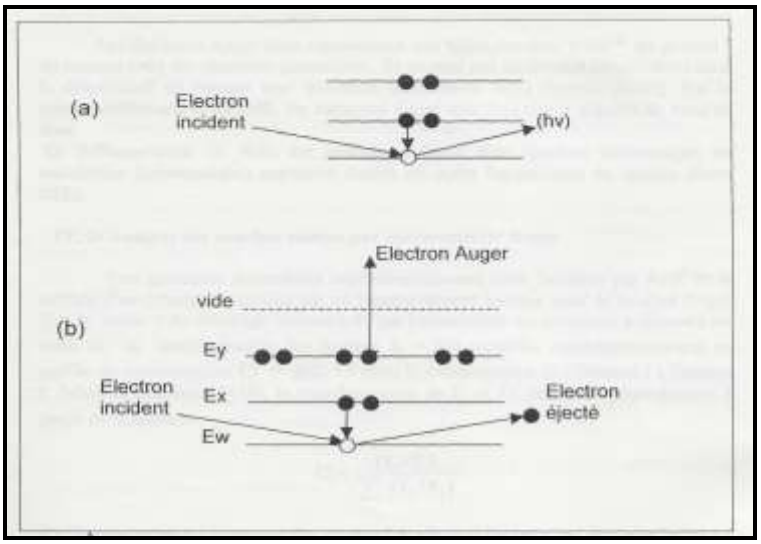


Figure (III.6) : Diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide microanalyse: (a) émission de rayons X, (b) émission d'électron Auger.

L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'élément considéré. Elle est fonction de son numéro atomique **(Z)**, du travail de sortie de surface et des trois niveaux mis en jeu lors de l'éjection de l'électron Auger. Cette énergie s'écrit sous la forme:

$$\mathbf{W_{wxy} = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y\,(Z + \Delta) - \Phi_s} \qquad \textbf{(III.2)}$$

*Le facteur **Δ** est un terme de correction qui tient compte du fait que la charge nucléaire effective (**Z)** change suite à l'état finale doublement ionisée de l'atome [40].

Cette correction peut être trouvée par l'utilisation de formules empiriques [41].La relation qu'on obtient est alors la suivante:

$$\mathbf{W_{wxy} = E_w(Z) - \tfrac{1}{2}\,[E_x(Z) + E_y(Z) + E_x\,(Z+1) + E_y\,(Z+1)] - \Phi} \qquad \textbf{(III.3)}$$

Les électrons Auger émis représentent une faible fraction ($< 10^{-4}$ en général) du courant total des électrons secondaires. Ils ne sont pas facilement identifiables dans la distribution en énergie des électrons secondaires **N(E)** (spectre direct). Sur le spectre différencié **dN(E)/dE**, les électrons Auger sont clairement séparés du bruit de fond. La différentiation de **N(E)** est

réalisée à l'aide d'un système électronique ou numérique approprié durant ou après l'acquisition du spectre direct **N(E).**

4.3 Analyse des couches minces par spectrométrie Auger :

Les grandeurs accessibles expérimentalement dans l'analyse par AES de la surface d'un échantillon aminci par un bombardement ionique sont : le courant Auger $\mathbf{I_i}$ et la durée **t** du décapage ionique subit par l'échantillon. Le problème à résoudre est celui de la transformation des graphes $\mathbf{I_i = f(t)}$ recueillis expérimentalement en profil de concentration $\mathbf{C_i = g(t)}$, $\mathbf{C_i}$ étant la concentration de l'élément **i** à l'instant **t**. Selon la littérature [42], la transformation de $\mathbf{I_i}$ en $\mathbf{C_i}$ s'effectue généralement à partir de la relation :

$$C_i = \frac{(I_i/S_i)}{\sum_j (I_j/S_j)} \qquad \textbf{(III.4)}$$

$\boldsymbol{C_i}$: la concentration atomique des atomes i,

$\boldsymbol{I_i}$: sont les courants

$\boldsymbol{S_j}$: les sensibilités relatives de chaque élément.

En tenant compte que l'intensité Auger est proportionnelle à la hauteur pic à pic de la transition Auger sur la courbe **dN(E)/dE** on a alors :

$$C_i = \frac{(P_i/S_i)}{\sum_j (P_j/S_j)} \qquad \textbf{(III.5)}$$

$\boldsymbol{P_i}$: hauteur pic à pic d'une transition particulière associée à l'élément j.

$\boldsymbol{S_i}$: le facteur de sensibilité pour la spectroscopie Auger qui est liée au nombre atomique de l'élément analysé [44].

Chapitre IV :
Résultats obtenus et discussion

Résultats obtenus et discussion

IV.1 Matériaux utilisées et préparation des échantillons :

1.1 Aciers utilisé comme substrat :

Les substrats utilisés sont des disques en acier type 100C6, la composition chimique est donnée dans le tableau (IV.1).

L'état de référence de la nuance 100C6 a une structure ferritique.

Tableau (IV.1) : Composition chimique des substrats utilisés.

Nuance	**C (%)**	**Si (%)**	**Mn (%)**	**P(%)**	**S(%)**	**Cr(%)**
100C6	1	0.1-0.35	0.25-0.4	<0.025	0.00	1.3

1.2 Préparation des substrats :

La préparation des substrats utilisés a été réalisée selon plusieurs étapes:

1)- Le tronçonnage : on a préparé des substrats sous forme de disque de 1mm d'épaisseur et 1cm de diamètre avec une tronçonneuse électrique munie d'un système de refroidissement (par eau), afin d'éviter les changements structurales de la nuance à cause de l'échauffement et conserver l'état initiale.

2)- Le polissage mécanique primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de Si: 100, 400, 600, 800, 1000. Puis un polissage de finition avec l'alumine à différentes étapes, 3h, 12h, 24h, 48h, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats dans le but d'obtention d'une bonne adhérence.

3)- Le nettoyage chimique, après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique qui comprend les étapes suivantes:

- Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, suivi de séchage à l'air chaud.
- Dégraissage par le trichloréthylène dans un bain ultrason pendant 10 minutes pour enlever les huiles ou les graisses provenant de l'opération précédente telle que le tronçonnage, polissage,
- Dégraissage des échantillons à l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 minutes, pour enlever les traces de trichloréthylène.
- Nettoyage au méthanol dans l'ultrason pendant 10 minutes.

IV.2 Préparation du dépôt de Chrome :

Avec la méthode de la pulvérisation cathodique, sous un vide de l'ordre de 10^{-4} mbar, On a préparé des couches minces de Chrome de pureté 99.99% sur les substrats 100C6.

Pour enlever les traces des opérations de nettoyage précédentes et les couches de contamination, les substrats ont subi un nettoyage ionique par bombardement ionique d'Ar+, dans l'enceinte de déposition juste avant l'opération de dépôt pendant 10 minutes.
Les conditions des deux opérations sont montrées dans le tableau (IV.2)

Tableau (IV.2) : Conditions de nettoyage ionique et de déposition.

Opération	Temps (min)	Puissance rf(W)	Pression d'Ar (mbar)	Température de substrat (°C)
Décapage	10	200	$5x10^{-3}$	25
Déposition	60	200	$5x10^{-3}$	200

2.1 Les Traitements thermiques appliqué (recuit) :

Les traitements thermiques ont été effectué dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C pendant 30 min ; dans le bute d'activer la réaction entre les couches minces de Chrome déposées et les substrats d'acier. Pour voir l'effet des couches minces sur les échantillons, Nous avons aussi effectué les mêmes traitements thermiques sur les substrats non revêtus. Pour minimiser l'effet d'oxydation les traitements thermiques sont réalisés sous vide (10^{-5}mb) dans un tube en quartz.

2.2 Mesure de l'épaisseur des revêtements déposés :

On peut distinguer deux méthodes de mesure [39], méthode de mesure d'épaisseur hors enceinte telle que les méthodes optiques, électroniques, gravimétriques, mécaniques, les méthodes utilisant un rayonnement. La deuxième concerne les méthodes in-situ tels que les moniteurs optiques et les moniteurs à quartz piézo-électrique.

La méthode de palpeur mécanique nécessite une marche dans le film déposé et le substrat, soit en masquant une partie du substrat soit en enlevant une partie de la couche après dépôt, et généralement on utilise un témoin placé à côté du substrat de façon de ne pas détériorer le film. La marche est déplacée en translation devant un palpeur qui amplifie sa dénivellation. La différence de déplacement vertical est convertie en signal électrique par un transducteur, qui sera amplifiée. La trace obtenue avec le talystep est montrée sur la figure (VI.1). On a utilisé la méthode de palpeur mécanique, l'épaisseur moyenne mesurée est de l'ordre de 3000Å.

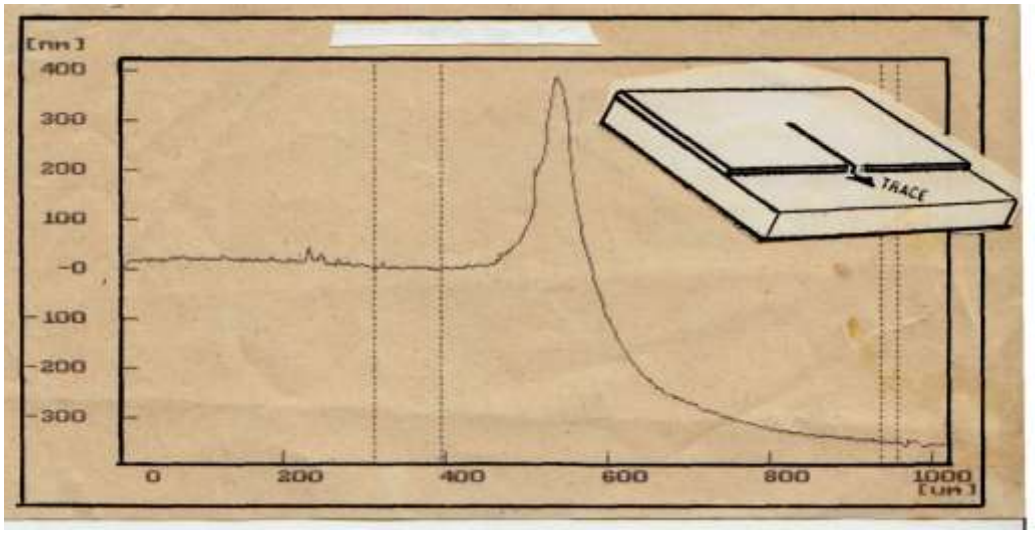


Figure (IV.1): La trace obtenue avec le talystep.

IV.3 Résultats expérimentales :

Pour contrôler la réaction entre les couches minces déposes et les substrats après l étape d'élaboration des échantillons et les traitements, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation physico-chimiques; structurales et micromécaniques sont habituellement utilisées par exemple la diffraction des rayons x DRX; le microscope électroniques à balayage MEB; la microanalyse x EDS; la spectroscopie d'électron Auger AES et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford RBS.

Pour l'analyse qualitative et quantitative de nos échantillons nous sommes intéressée de concentrer sur la spectroscopie d'électron Auger AES muni d'un faisceau de décapage ionique (Ar+): Avec une alternance analyse-décapage ionique nous pouvons d'une part, de réaliser une analyse qualitative et d'autre part de déterminer le profile de distribution de métal déposé en fonction de la profondeur avant et après les traitements thermiques, ainsi d'avoir une information sur la variation des concentrations due a la mobilité des atomes et d'autre part d'avoir une idée sur la contamination des couches par l'oxygène et sur la dureté des échantillons étudiées.

3.1 Analyse avec diffraction des rayons x :

Avec un diffractomètre de marque Philips ($\lambda_{k\alpha Cu}$= 1.54A°), des analyses avec diffraction de rayons x ont été effectues sur les substrats utilisés; les résultats montrent qu'ils sont constituées de fer alpha et de cémentite. Les positions angulaires correspondantes sont montrées dans la figure (IV.1).

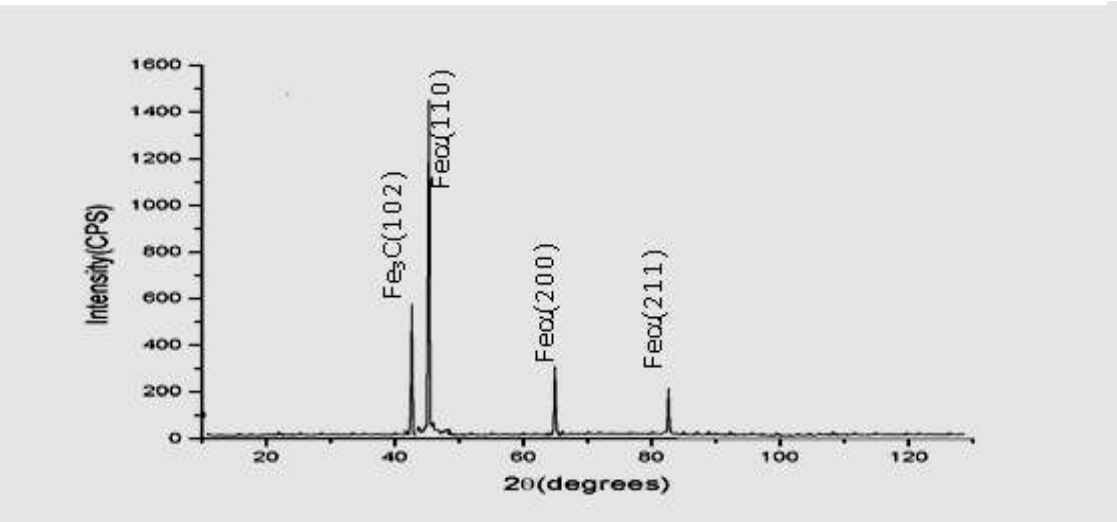


Figure (IV.2): Positions angulaires de diffraction des rayons x des substrats non revêtues.

3.2 Analyse morphologique avec Microscope Électronique de Balayage MEB :

La figure (VI.3) montre l'état de la surface des échantillons 100C6/Cr traités à 550°C pendant 30 minutes. L'analyse montre la fissuration et le détachement de la couche de chrome en quelques zones sous l'effet des traitements thermiques et la diffusion de quelques éléments de substrat vers les couches superficielles (Mn).

Figure (IV.3) : Etude morphologique des échantillons 100C6/Cr recuit à 550°C, 30 minutes (Gx80)

3.3 Analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES) :

3.3.1 Introduction :

A l'aide d'un porte échantillon les échantillons sont fixés par des vis, le porte échantillon est placé sur une manipulateur qui permet l'introduction des échantillons dans la chambre d'analyse: Puis il faut attendre que la pression dans la chambre d'analyse diminue jusqu'à 10^{-9}mbar.

Après le bombardement de l'échantillon avec les électrons primaires, un détecteur d'électrons fournit une image en électrons secondaires de la surface de l'échantillon sur l'écran d'un oscilloscope. A l'aide d'un réglage spécial, le faisceau d'électrons primaires est arrêté à l'endroit voulu de la surface de l'échantillon à analyser. En réglant la position de l'analyseur, on optimise le signal Auger, ceci se fait en contrôlant l'intensité d'un pic Auger donné, pic qui sera par la suite utilisé comme pic Auger de référence d'intensité maximale pour les analyses.

Durant l'analyse les conditions opératoires (pression de la chambre d'analyse, courant et énergie d'électrons primaires…) doivent être les mêmes. Comme solution il faut placer tous les échantillons à analyser sur un carrousel, placé lui-même dans la chambre d'analyse pour que les échantillons seront analysé dans les mêmes conditions.

3.3.2 Analyse qualitative :

On a utilisé un faisceau électronique primaire d'énergie 3 KeV pour réaliser des spectres AES pour les échantillons 100C6/Cr non recuit et pour les échantillons 100C6/Cr recuits à 700°C pendant 30 minutes. A laide des spectres standards obtenir de HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY donnés dans l'annexe on a identifié les raies des spectres.

A. Échantillons 100C6/Cr non recuit :

1. Échantillon 100C6/Cr non recuit avant décapage ionique :

Les spectres Auger d'analyse des surfaces des substrats revêtus avant décapage ionique et non recuits montrent qu'ils sont contaminées principalement par le carbone et l'oxygène, le spectre montre des intensités remarquables de ces deux éléments qui peuvent être accumuler sur la surface des échantillons pendant le stockage avant l'analyse avec AES : la présence de ces deux éléments provoque la diminution des intensités des raies de Chrome, figure (IV.4).

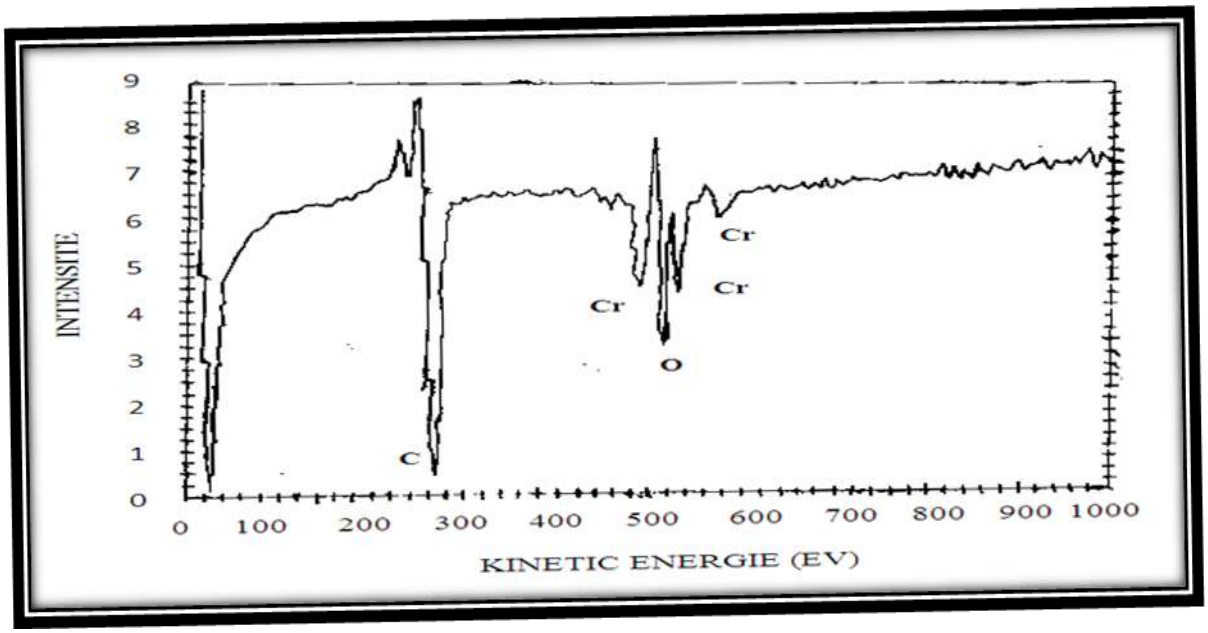
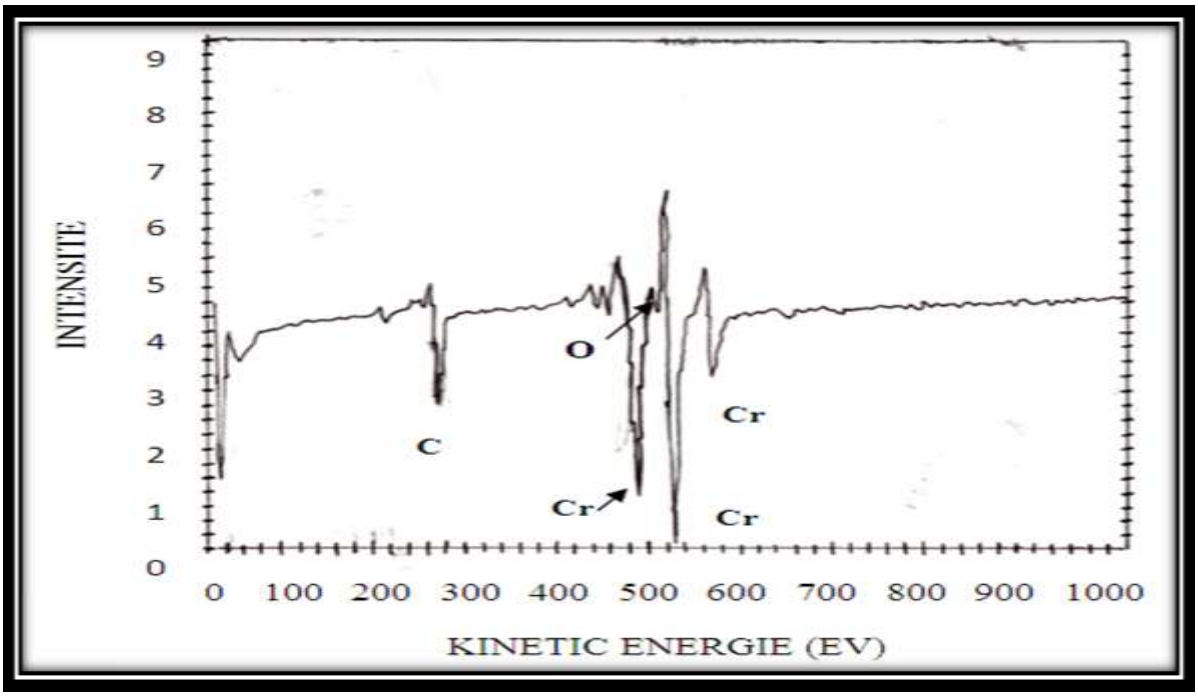


Figure (IV.4) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, avant décapage ionique.

2. Échantillon 100C6/Cr non recuit après 10 minutes de décapage ionique :

Juste après 10 minutes de décapage ionique on a remarqué la diminution remarquable des intensités de carbone et d'oxygène par contre l'augmentation des intensités de chrome confirmant la déposition des couches minces de Cr purs ; figure (IV.5).



Figure(IV.5) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, après 10 minutes de décapage ionique.

3. Échantillon 100C6/Cr non recuit après 25 minutes de décapage ionique :

Le spectre AES des échantillons 100C6/Cr non recuit après 25 minutes de décapage ionique montre l'apparition des pics de fer, qui sont probablement du à la diffusion de cet élément vers les couches extérieures du à la température des substrats pendant la déposition des couches minces (200°C). Le spectre montre aussi l'apparition d'un signal d'Argon, du à l'implantation de cet élément dans les échantillons durant le décapage ionique; figure (IV.6).

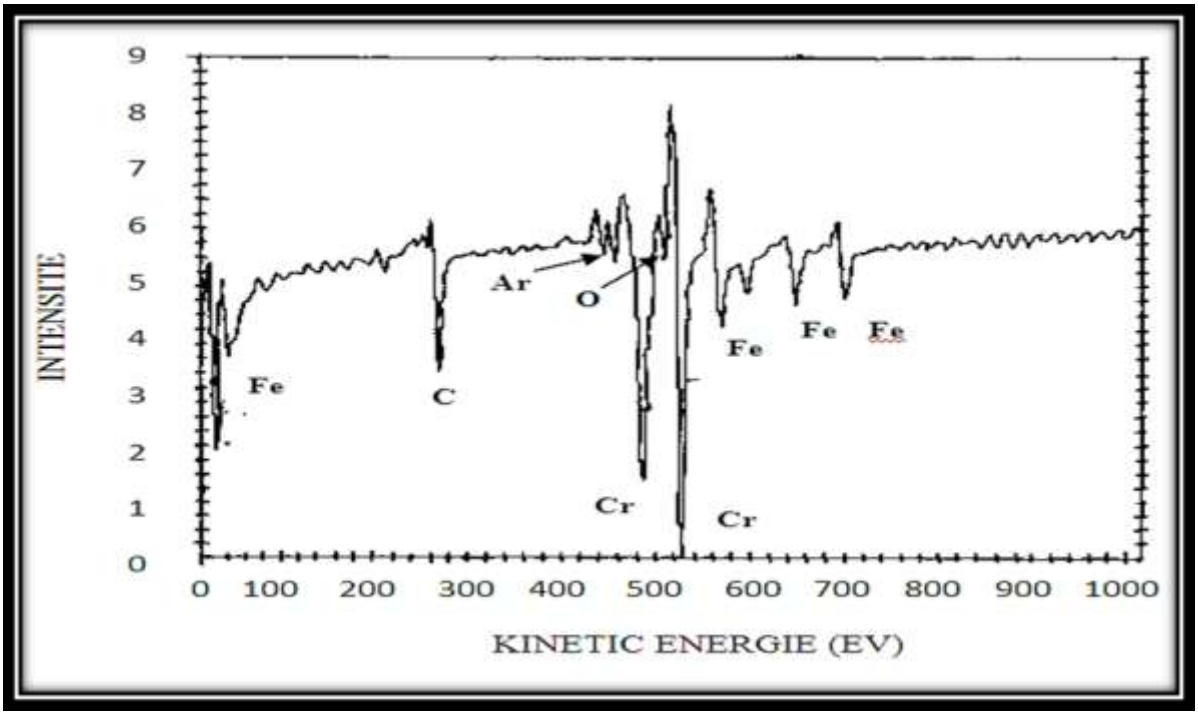


Figure (IV.6) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr non recuit avec AES, après 25 minutes de décapage ionique.

B. Échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C pendant 30 minutes :

1. Échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C, 30 minutes avant décapage ionique :

Le spectre d'analyse Auger des échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C pendant 30 minutes montre des signaux caractéristiques de carbone et d'oxygène avec des intensités moins importantes que celles-ci observées dans l'état des échantillons non traitées avant décapage ionique. On peut citer aussi la diminution des signaux de chrome du à la température de recuit; le spectre montre aussi l'implantation des ions d'argon dans les échantillons; figure (IV.7).

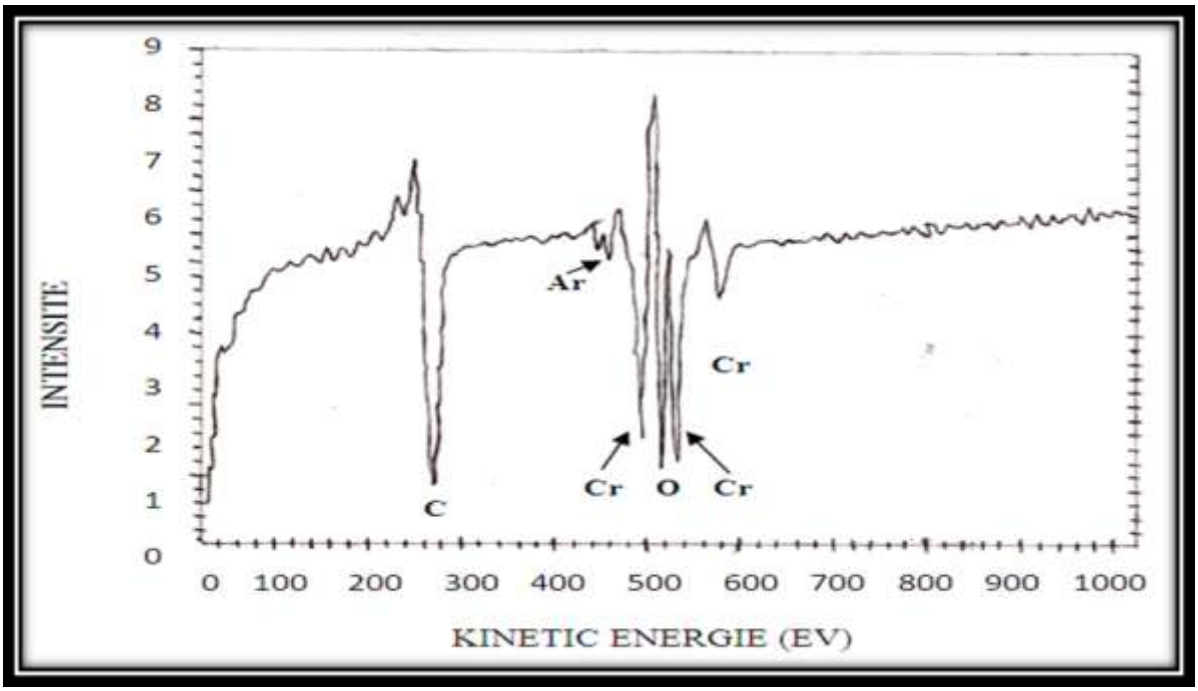


Figure (IV.7) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, Avant de décapage ionique.

2. Échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C, 30 minutes après 10 minutes de décapage ionique :

L'analyse montre l'augmentation des raies caractéristiques de chrome confirmant l'arriver de faisceau d'argon au niveau des couches minces déposées; à l'autre coté les concentrations de carbone et d'oxygène deviennent moins importantes; figure (IV.8).

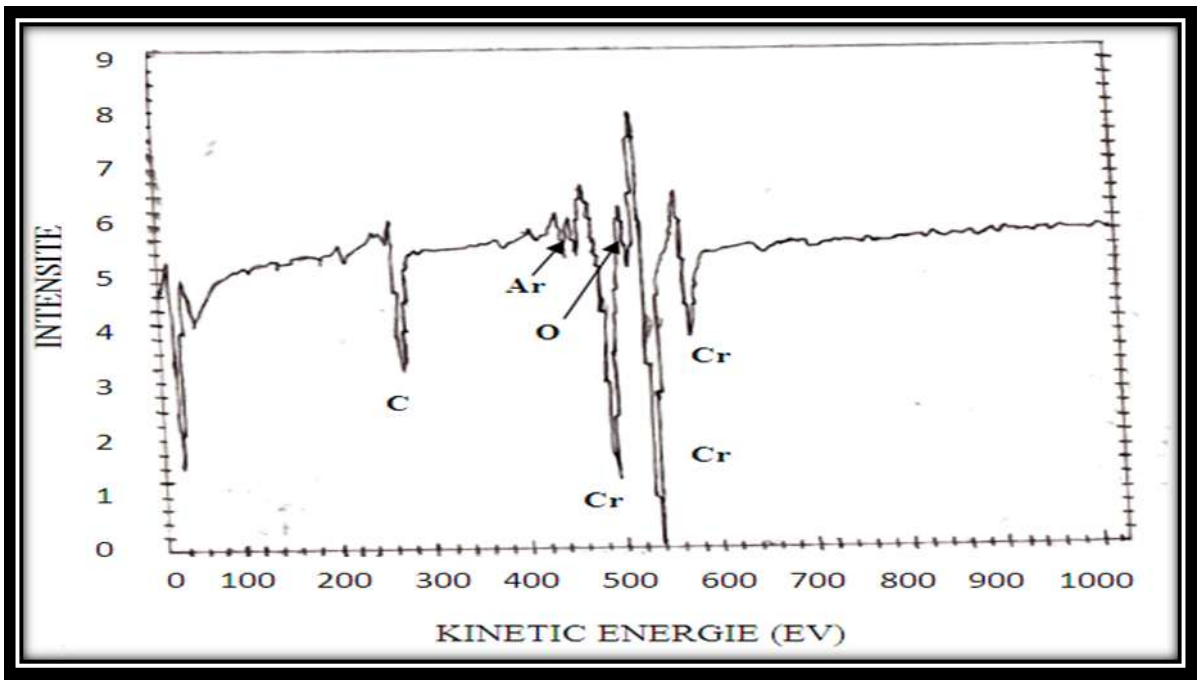


Figure (IV.8) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 10 minutes de décapage ionique.

3. Échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C, 30 minutes après 25 minutes de décapage ionique:

Après 25 minutes de décapage ionique la figure (IV.9), montre l'effet des traitements thermiques sur la réaction entre les couches minces et les substrats par l'augmentation de la concentration globale de fer diffusé vers les couches extérieurs par apport à celle des échantillons non traités. La diminution de la concentration de chrome est du premièrement à leur réaction avec le carbone diffusé des substrats et la formation des carbures de chrome et deuxièmement à leur diffusion vers les couches internes des échantillons.

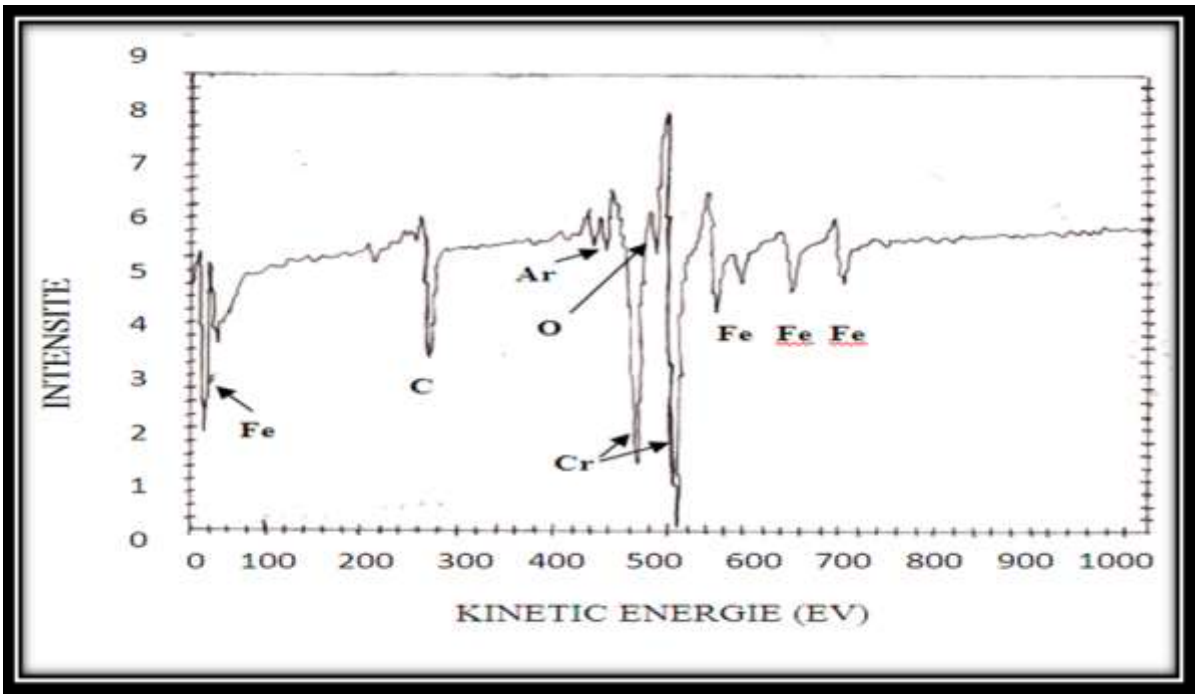


Figure (IV.9) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 25 minutes de décapage ionique.

4. Échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C, 30 minutes après 1heure 50 minutes de décapage ionique:

Après une heure et 50 minutes de décapage ionique, on constate que l'apparition de fer et quelques éléments entrants dans la composition chimique de l'acier utilisé confirme probablement l'atteint de faisceau d'Argon au substrat, ou bien la diffusion de ces éléments vers les couches extérieurs sous l'effet de la température de recuit et le temps de maintien; figure (IV.10).

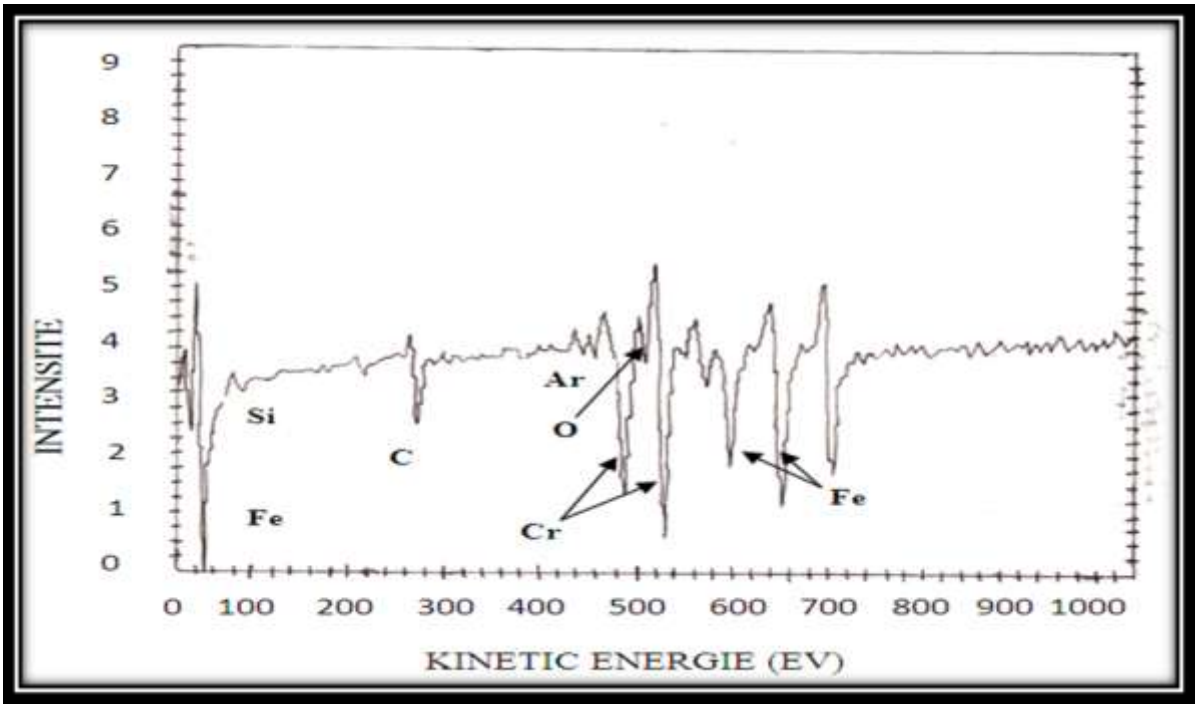


Figure (IV.10) : Analyse de l'échantillon 100C6/Cr recuit avec AES, après 110 minutes de décapage ionique.

3.3.3 Analyse quantitative des échantillons:

Dans le bute d'analyse quantitative des éléments Fer, Chrome, Carbone, Oxygène on a réalisé une série de spectre AES (décapage ionique-analyse) après différents temps de décapage ionique pour les échantillons revêtus non recuit et pour les échantillons revêtus avec le chrome et recuits à 700°C pour 30 minutes.

Les intensités (I) des pics sont transformées en concentration par la relation suivante donnée par la référence [44] :

$$C_i = \frac{(I_i/S_i)}{\sum_j (I_j/S_j)} \quad \textbf{(IV.1)}$$

Ou Si est le facteur de sensibilité de l'élément i.

En tenant compte que l'intensité Auger est proportionnelle à la hauteur pic à pic de la transition Auger sur la courbe dN(E)/dE il résulte que :

$$C_i = \frac{(P_i/S_i)}{\sum_j (P_j/S_j)} \quad \textbf{(IV.2)}$$

P_j: hauteur pic à pic d'une transition particulière associée à l'élément j.

A partir les facteurs de sensibilité des éléments illustrés dans la figure (donnée dans l'annexe, le tableau (IV.3) donne les facteurs de sensibilité des éléments étudiés

Tableau (IV.3) : Facteurs de Sensibilité.

Élément	Fe	C	Cr	O
Pic étudie	703 KeV	272 KeV	529KeV	503KeV
Transition	LMM	KLL	LMM	KLL
Facteur de sensibilité	0.2	0.2	0.29	0.5

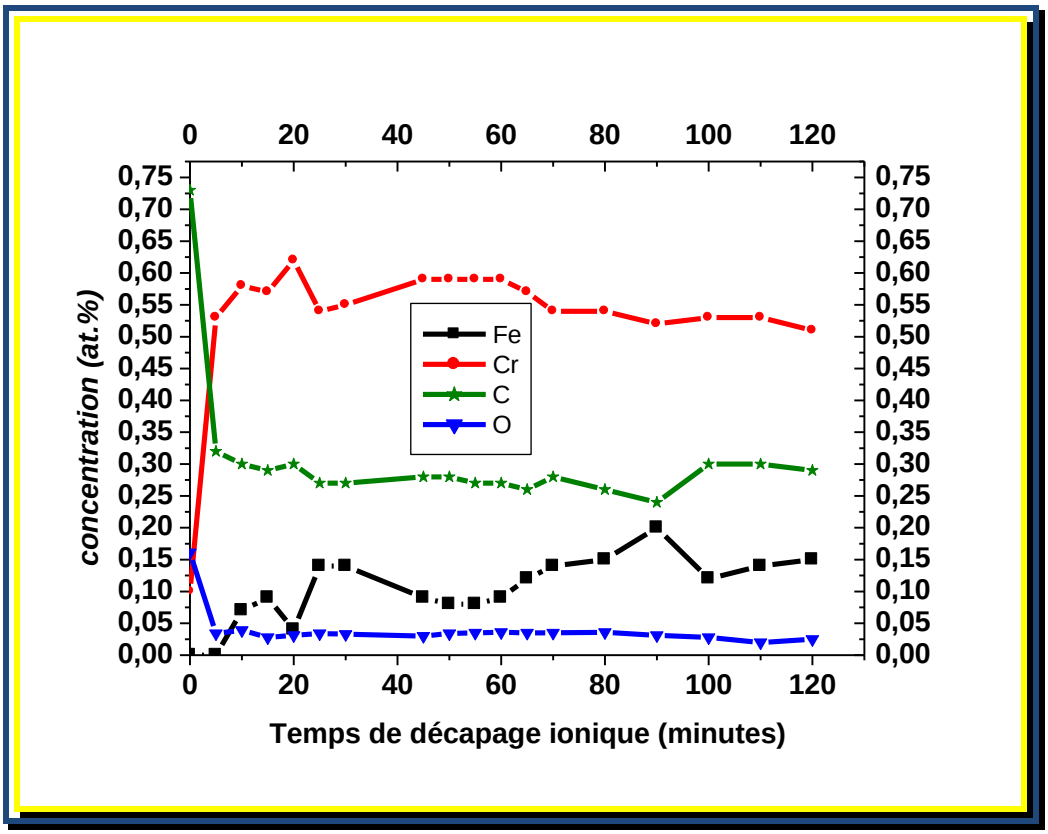
3.3.4 Analyses des substrats revêtues et non recuit :

A l'aide de la relation (IV.1) on a calculé les concentrations des éléments à étudier (Cr, Fe, O, C) après différentes temps de décapage ionique avec les ions d'Argon. Les calcules sont données dans le tableau (IV.4). Puis on a réalisé des profiles des concentrations en fonction du temps de décapage ionique.

Tableau (IV.4) : calcule les concentrations des éléments à étudier.

Temps de décapage ionique (***minutes***)	Les hauteurs de pics (P_i) et les concentrations (C_i) des éléments étudiés							
	Fe		**Cr**		**C**		**O**	
	P_i (*cm*)	C_i (*%*)	P_i (*cm*)	C_i (*%*)	P_i (*cm*)	C_i (*%*)	P_i (*cm*)	C_i (*%*)
0	0	0	2.5	0.10	12	0.73	6.6	0.161
05	0	0	12.7	0.53	4.5	0.32	1.2	0.034
10	01	0.07	11.3	0.58	04	0.30	1.3	0.039
15	1.3	0.09	11.6	0.57	4.1	0.29	01	0.028
20	02	0.13	11.7	0.55	04	0.27	1.1	0.030
25	02	0.14	11.1	0.54	3.9	0.27	1.2	0.034
30	02	0.14	11.4	0.55	3.9	0.27	1.2	0.033
45	0.7	0.09	6.7	0.59	2.2	0.28	0.6	0.030
50	0.8	0.08	08	0.59	2.6	0.28	0.8	0.034
55	0.8	0.08	7.7	0.59	2.5	0.27	0.8	0.035
60	0.8	0.09	7.5	0.59	2.4	0.27	0.8	0.036
65	1.1	0.12	7.4	0.57	2.4	0.26	0.8	0.035
70	1.1	0.14	6.1	0.54	2.2	0.28	0.7	0.035
80	1.4	0.15	6.9	0.54	2.3	0.26	0.8	0.036
90	2.3	0.20	8.6	0.52	2.8	0.24	0.9	0.031
100	1.2	0.12	7.6	0.53	03	0.30	0.7	0.028
110	1.4	0.14	7.6	0.53	03	0.30	0.5	0.020
120	1.5	0.15	7.1	0.51	2.8	0.29	0.6	0.025

La figure (IV.11) illustre les profiles Auger des substrats revêtues et non recuit. A la surface des échantillons avant le décapage ionique, on remarque des concentrations importantes en carbone et en oxygène comme un résultat de la réaction des échantillons avec l'environnement avant l'analyse surtout que les échantillons ne sont pas stockés sous vide: juste après 05 minutes de décapage ionique les profiles montrent un chute libre des teneurs de ces deux éléments, la concentration de Chrome a eu des valeurs plus importantes et sensiblement stables jusqu'à 70 minutes de décapage ionique, puis on remarque la diminution de concentration de chrome vers l'interface substrat-film.



Figure(IV.11) : Profiles AES des substrats revêtues et non recuit.

Les profiles montrent la diffusion de carbone et de fer vers les couches extérieures pendant la déposition des couches minces, du à la température des substrats pendant la déposition. La concentration d'oxygène est relativement stable avec des valeurs faible jusqu'à les couches intérieures. L'existence d'oxygène au niveau des couches intérieures des échantillons est du probablement a l'accumulation d'oxygène sur la surface des substrats avant la déposition des couches minces.

3.3.5 Analyse des échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C pendant 30 minutes :

Tableau(IV.5): calcule les concentrations des éléments à étudier.

Temps de décapage ionique ***(minutes)***	Les hauteurs de pics (P_i) et les concentrations (C_i) des éléments étudiés							
	Fe		**Cr**		**C**		**O**	
	P_i *(cm)*	C_i *(%)*	P_i *(cm)*	C_i *(%)*	P_i *(cm)*	C_i *(%)*	P_i *(cm)*	C_i *(%)*
0	0	0	5.7	0.23	8.5	0.51	10	0.24
10	0	0	11.4	0.63	3.8	0.30	1.7	0.055
15	0.8	0.06	11	0.59	3.7	0.29	1.4	0.044
20	1.5	0.10	12.3	0.57	4.2	0.28	1.6	0.043
25	1.8	0.12	11.8	0.56	04	0.27	1.3	0.035
30	2.4	0.16	11.6	0.53	3.9	0.26	1.6	0.042
40	3.3	0.20	12.2	0.51	4.1	0.24	1.5	0.036
45	3.6	0.21	12.8	0.517	4.1	0.240	1.3	0.030
50	3.3	0.233	10.2	0.496	3.3	0.23	1.3	0.036
55	3.3	0.235	10	0.492	3.3	0.235	1.3	0.037
60	3.6	0.242	10.3	0.478	3.5	0.235	1.6	0.043
65	4.5	0.271	10.4	0.474	3.6	0.217	1.5	0.036
70	4.5	0.278	10.9	0.465	3.5	0.216	1.6	0.039
75	3.7	0.287	8.4	0.449	2.9	0.225	1.2	0.037
80	3.5	0.289	8.2	0.467	2.5	0.206	1.1	0.036
85	3.8	0.317	7.6	0.437	2.5	0.208	1.1	0.036
90	4.2	0.340	7.5	0.418	2.5	0.202	1.2	0.038
100	4.4	0.360	7.2	0.406	2.4	0.196	1.1	0.036
110	4.8	0.401	6.7	0.386	2.1	0.175	1.1	0.036
120	5.2	0.453	5.9	0.354	1.8	0.156	01	0.034
135	5.8	0.510	5.1	0.309	1.8	0.158	0.6	0.021

Les profiles Auger des échantillons 100C6/Cr recuit à 700°C pendant 30 minutes, données dans la figure (IV.12) montrent une concentration de carbone au niveau de la surface avant décapage ionique moins importante que celle-ci remarquée dans l'échantillon 100C6/Cr non recuit mais avec une concentration légèrement plus importante d'oxygène du probablement aux conditions des traitements thermiques.

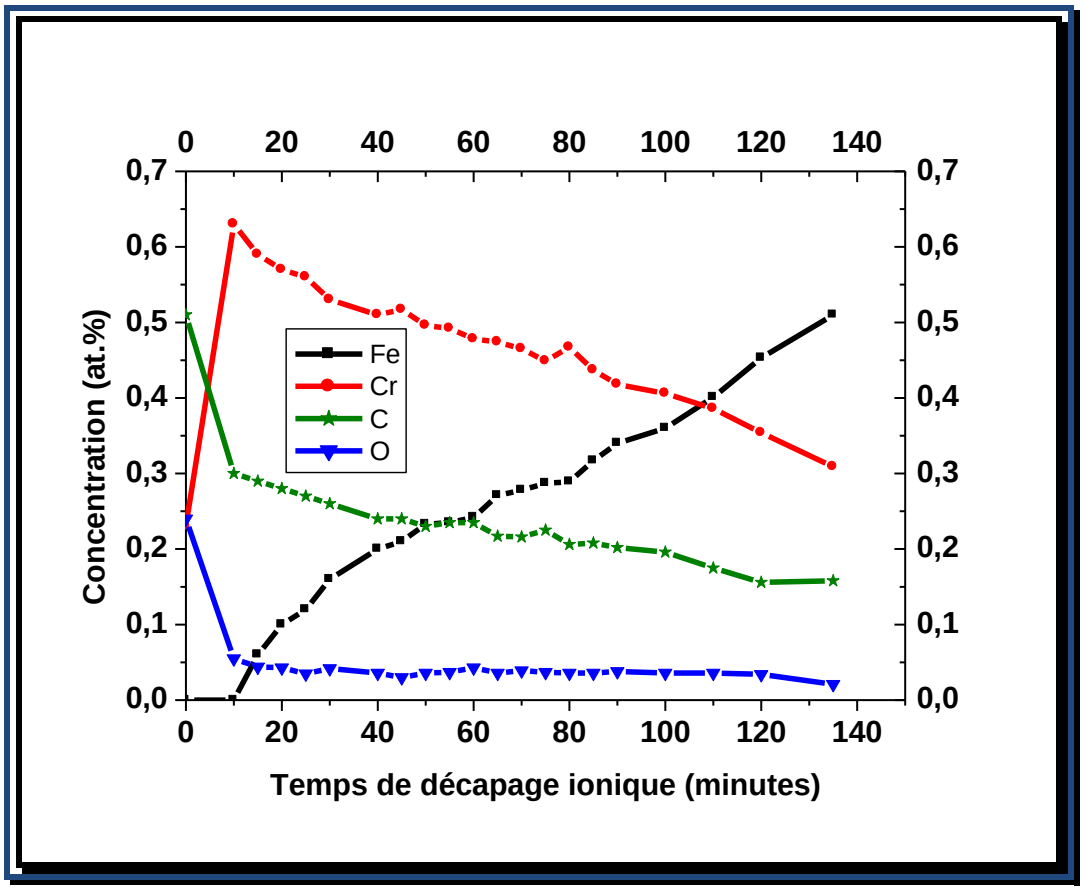


Figure (IV.12) : Profiles AES des substrats revêtues et recuit à 700°C pendant 30 minutes.

Après 10 minutes de décapage ionique les profiles montrent une diminution remarquable de la concentration de chrome du à la température de recuit et le temps de maintien qui activent la réaction des couches minces avec les atomes de carbone diffusées de substrats vers les couches extérieures ainsi que une légère diffusion de chrome vers les couches intérieurs.

Les profiles AES montrent une diffusion importante de fer vers les couches extérieures. Après 110 minutes de décapage ionique on remarque l'augmentation importante de la concentration de fer et une diminution de la concentration de Cr représentant l'interface ou la

zone de la réaction; par la comparaison avec les profiles des échantillons revêtues et non recuits, on peut déduire que la diffusion de carbone de substrats vers les couches minces et plus important que la diffusion de chrome vers les substrats, on peut dire que la consommation de chrome se débute de l'interface vers les couches extérieures des échantillons.

Après 40 minutes de décapage ionique avec les ions d'Argon, dans le domaine relativement riche en chrome, On remarque que le rapport (%Cr / %C) est de l'ordre de 2.3 ce qui correspond au carbure Cr_7C_3.

Les teneurs de chrome et de carbone dans le domaine de l'interface autours de 110 minutes de décapage ionique sont relativement moins importantes et le rapport (%Cr / %C) est de l'ordre de 1.5 ce qui correspond au carbure Cr_3C_2.

VI.4 Discussion des résultats :

L'interdiffusion entre les couches minces de chrome et les substrats d'acier peut être expliquée à l'aide des considérations physico-chimiques et thermodynamiques. Nous pensons que la formation des carbures de chrome est un résultat de la réaction entre les éléments diffusants entre les deux parties des échantillons sous l'effet des traitements thermiques. Les carbures de chrome se forment à l'interface substrat/chrome, puis croissent dans la couche de chrome, comme un résultat de la diffusion du carbone de substrat dans le film de chrome qui est le processus la plu dominante. Cette diffusion de carbone est favorisée par l'effet de taille (le carbone ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments, chrome, fer, oxygène), par conséquent, le carbone diffuse facilement dans le chrome et le fer que la diffusion de chrome dans le fer.

Les paramètres de diffusion donnés dans le tableau (VI.6) montrent que l'énergie d'activation de diffusion de carbone dans le chrome dans l'intervalle de température 1200 à 1500°C (égale à 26.5 kcal/mol) est moins importante plus de deux fois que l'énergie d'activation de diffusion de chrome dans le fer dans l'intervalle de température de 950 à 1400°C(égale à 69.7 kcal/mol), le tableau montre aussi que l'énergie d'activation de diffusion de fer dans le chrome dans l'intervalle de température de 1200 à 1413°C est égale à 79.3 kcal/mol qui montre l'importance d'énergie nécessaire même dans un intervalle de température élevé qui facilite la diffusion.

Tableau(IV.6) : Paramètres de diffusion.

Eléments diffusant	Dans Cr polycristalin		
	Énergie d`activation *(Kcal / mol)*	Intervalle de température *(°C)*	Références
^{14}C	26.5	1200-1500	[45]
^{55}Fe	79.3	1200-1413	[46]
Eléments diffusant	Dans Fe polycristalin		
	Energie d`activation *(Kcal / mol)*	Intervalle de température *(°C)*	Références
^{14}C	19.2 32.4	350-850 1200-1250	[47]
^{51}Cr	59.9 69.7	800-880 950-1400	[47]

Le tableau (IV.7) donne les énergies de formation des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2 dans presque le même intervalle de température considéré dans notre étude qui montre la diminution de l'énergie de formation avec la température de recuit. Ces valeurs montrent aussi la facilité de formation de Cr_7C_3 par apport aux $Cr_{23}C_6$ et Cr_3C_2.

Tableau (IV.7) : Enthalpie et Energie de formation des carbures de Cr (en cal/mol).

Composé	**-ΔH (25°C)**	**-ΔG (27°C)**	**-ΔG (227°C)**	**-ΔG (727°C)**	**-ΔG (1227°C)**
$Cr_{23}C_6$	68.7	70.3	72.0	74.9	78.3
Cr_7C_3	177.9	183.4	187.1	195.9	204.3
Cr_3C_2	89.9	88.8	90.0	95,5	102.6

Les énergies de formation des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 sont moins importantes que celle de $Cr_{23}C_6$ ce qui favorise probablement leurs formation par apport au $Cr_{23}C_6$.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude des couches minces de chrome élaborées à 200°C sous vide par la technique de pulvérisation cathodique, sur des substrats en acier de type 100C6 de 1% mass en carbone. Les échantillons (couche mince de chrome + substrat d'acier 100C6) ont subi des traitements thermiques sous vide dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C pendant 30 minutes qui ont été réalisés pour activer la réaction entre les deux parties des échantillons.

Afin d'étudier les effets des traitements thermiques sur les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des couches minces déposées, plusieurs techniques d'analyse sont généralement utilisées tel que la diffraction des rayons x (DRX); le microscope électronique à balayage (MEB) et la microanalyse des rayons x (EDS) dans notre travail nous substrats revêtus avant et après les traitements thermiques pour déterminer les éléments existants ainsi que leurs concentrations relatives en fonction de temps de décapage ionique (de la profondeur)à l'aide d'une alternance décapage ionique – analyse.

Les profiles AES des concentrations confirment la réaction substrats – couches minces. Ils montrent la diffusion des atomes de carbone du substrat vers les couches minces, ainsi que la diffusion des atomes de chrome avec des vitesses moins importantes vers les substrats, cet interdiffusion est suivi par la germination et la croissance des carbures de chrome jusqu'à la consommation totale des couches minces déposées. Aux températures de recuits élevées, nous avons remarqué une diffusion intense de fer vers les couches extérieures. L'étude morphologique, nous a montré l'effet des traitements thermiques sur l'adhérence et la morphologie des surfaces des échantillons.

D'après ces résultats nous pouvons conclure qu'il est possible d'élaborer des revêtements en carbure de chrome par une méthode indirecte qui consiste à revêtir un substrat par une couche mince de chrome, puis recuire l'ensemble pour favoriser la diffusion du carbone et la formation de carbures de chrome afin d'améliorer les caractéristiques physiques et surtout thermomécaniques des échantillons.

Références bibliographiques

Références bibliographique

[1] **M. khechba** (2008), thèse de magistère, Université de Constantine.

[2] **N.Meftah** (2003), Thèse de magistère, Université de Ouargla.

[3] **N.Bouaouadja** (1992), Matériaux, Tome1, Matériaux métalliques. Ed, office des publications universitaires, Alger, p.181.

[4] **F. GHomari**, Sciences Des Materiaux De Construction, Université Aboubekr Belkaid.

[5] **H.Michel-Montrieux**, Physique des Matériaux, Université de Liége, labo1.pdf.

[6] **S.Bensaada**, Elaboration Des Métaux Ferreux (FONTES ET ACIERS).

[7] **S.Bensaada**, Traitements Thermiques, Classification Et Désignation Des Aciers Et Fontes.

[8] **CH.Harkati** (1998), Thèse de magistère, Université de Constantine.

[9] **G.Béranger, G.Henry, G.Sauz** (1994), le livre de l'acier, Ed Technique et documentation-lavoisier, Paris.

[10] **Yan-mei jiang** (1992), Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, Thèse de l'université d'Orsay.

[11] **Y.Benarioua** (2002), Thése de doctorat d'état, Sétif.

[12] **S. kartout** (2008), thèse de magistère, université 20 Aout Skikda, p-42.

[13] **R.Boubaaya** (2007), Thèse de magistère, Université de M'silla (10-15).

[14] **B.B.Owen, R.T.Webber**, Trans Aime. 175, p 648 (1948).

[15] **I.E.Campbell, C.F.Powell**, **D.H.Nowicki and B.W.Gonser**, Electrochem. Soc. 96, p 318 (1949).

[16] **A.Münster and W.ruppoet**, Z.electronchem, 57, 564 (1953).

[17] **J.-E.Sundgren and H.TG.Hentzell**, J.Vac.Sci.Technol. A4 (5), 2259 (1986).

[18] **D.P.Buttand, P.J.Wantuck**, Mat. Res. Soc.Symp.Proc., 285, 81 (1993).

[19] **E.Horvath and A.J.Perry**, Thin Solid Films, 65, 309 (1980).

[20] **P.K.Srivastavu, T.V.Rao, U.D.Shankar and K.L.Chopra**, J.Vac .Sci. Technol., A2, 1261 (1984).

[21] **F.Renniers, E.Silberger, N.Roose, J.Vereecken**, Appl. Surf. Sci. 99, 379 (1996).

[22] **H.E. Hintermann**, Tribal . Int., 13, 267 (1980).

[23] **S.Komia, S. Ono. N.Umezu and T.Narusawa**, Thin Solid Films, 45, 433 (1977).

[24] **Wikipédia**, L'encyclopédie Libre, http://www.fr.wikipedia.org/wiki/chrome.

[25] **P. Morisset** (1988), Chromage dur et décoratif, Centre technique des industries mécaniques, p 976.

[26] **H.Moissan**, Compt.Rend.116, p 1225 (1893).

[27] **T.YA.Kosolapova, G.V.Samsonov**, Zh Prilk KHim.32, p 1505 (1959).

[28] **E.RUDY**, "Compendium of phase Diagramme Data" Ed. AFML, p. 65 (1969).

[29] **W.H.Smith**, J Metals. 9, p 47 (1957).

[30] **D.S.Bloom, W.J.Grant**, Trans Aime. 188, p 41 (1950).

[31] **S.Muller, P. Dunner**, Z Naturforsch. 20, p. 1225 (1965).

[32] **A.G.Allten, J.G.Y.Chow, and A.Simon**, Trans. Am. Soc.Metals. 46, p 948 (1954).

[33] **K.Hellstrom, A.Westgren**, Svenskken (1933).

[34] **K.Hellstrom**, Jer Nkontorets Ann. 117,P. 1225 (1965).

[35] **P.Stecher, F.Benesovsky, H.Nowotny**, Planseeber Pulvermet.12, p 89 (1964).

[36] **T.Ya.Kosolapova, G.V.Samsonov**, Dopovidi Adad. 30, p 478 (1961).

[37] **D.Music, U.Kreissig, R.Mertens et J.M.Schneider** (2004), Electronic structure and **mechanical properties of Cr C, Elsevier.**

[38] **S.C. Kwon, M. Kim**, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kim, K.S. Nam et Y. Choi (2003), Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths, Elsevier.

[39] **A.Piegari, E.Masetti** (1985), Thin solid Films. 124, p.249.

[40] **J.Grob, P.SHiffert, P.Progr** (1984), Crystal Growth and Charact.8,p.59.

[41] **P.Sigmund** (1981), Topics in Applied Physics. 96, p. 147.

[42] **S.Wolf, R.N.Tauber** (1987), Silicon Processing. 63, p.83.

[43] **Movchan, Demchishin** (1969), Physic Met Metall.23. p.83.

[44] **J.Philibert (1986),** ″Diffusion et transport de matière dans les solides″, Ed. de physique, Paris, p.1.

[45] **J.Burke** (1986), "La cinétique des changements de phase dans les métaux ", Ed. Masson, Paris.

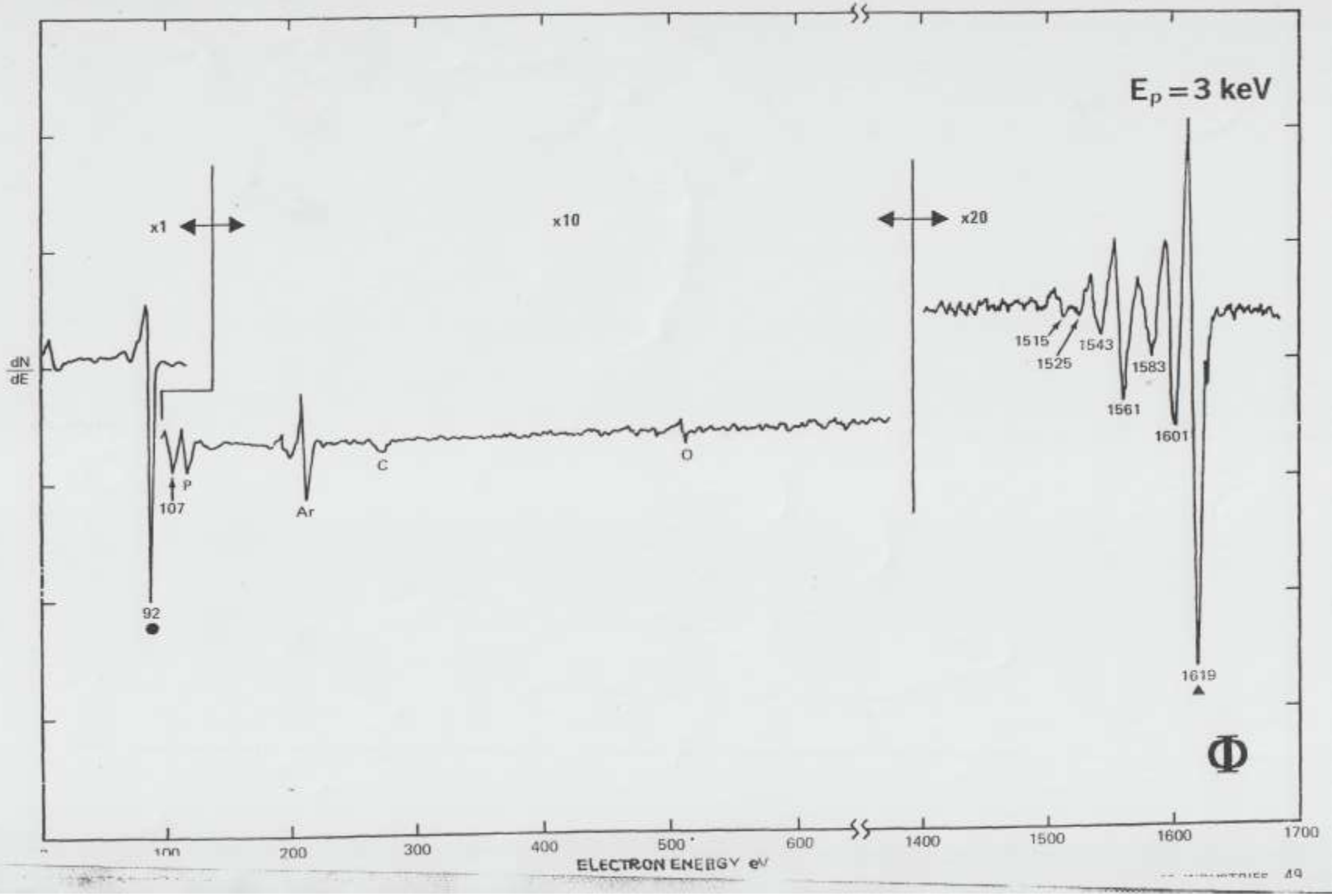
[46] **C.Weaver** (1971), "Physics of thin Films", Ed. Chap 6, Academic Press, New York.

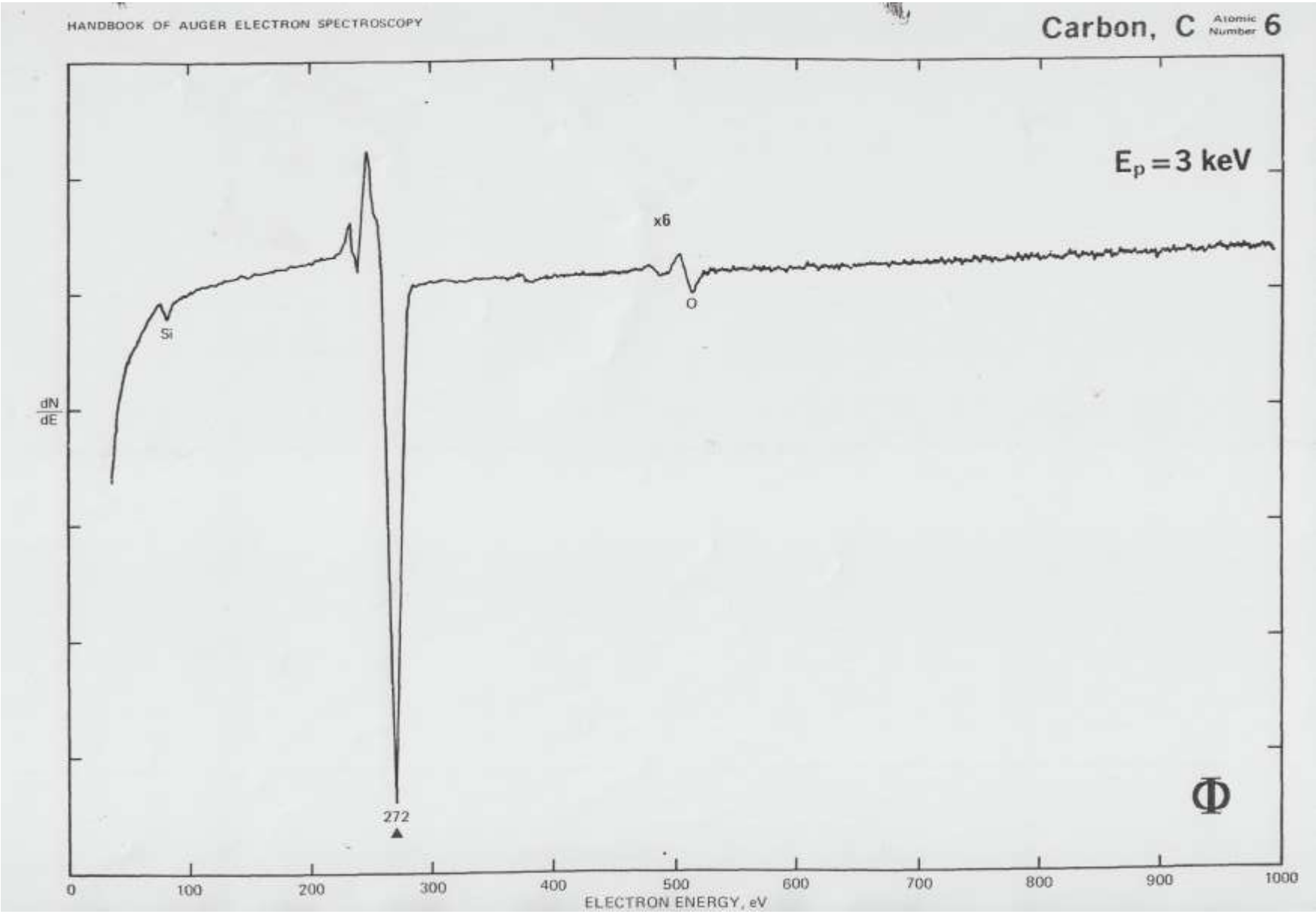
[47] **M.A.Gangulee**, P.S.HO, K.N.TU, Thin Solid films. 25 (1975).

Annexe

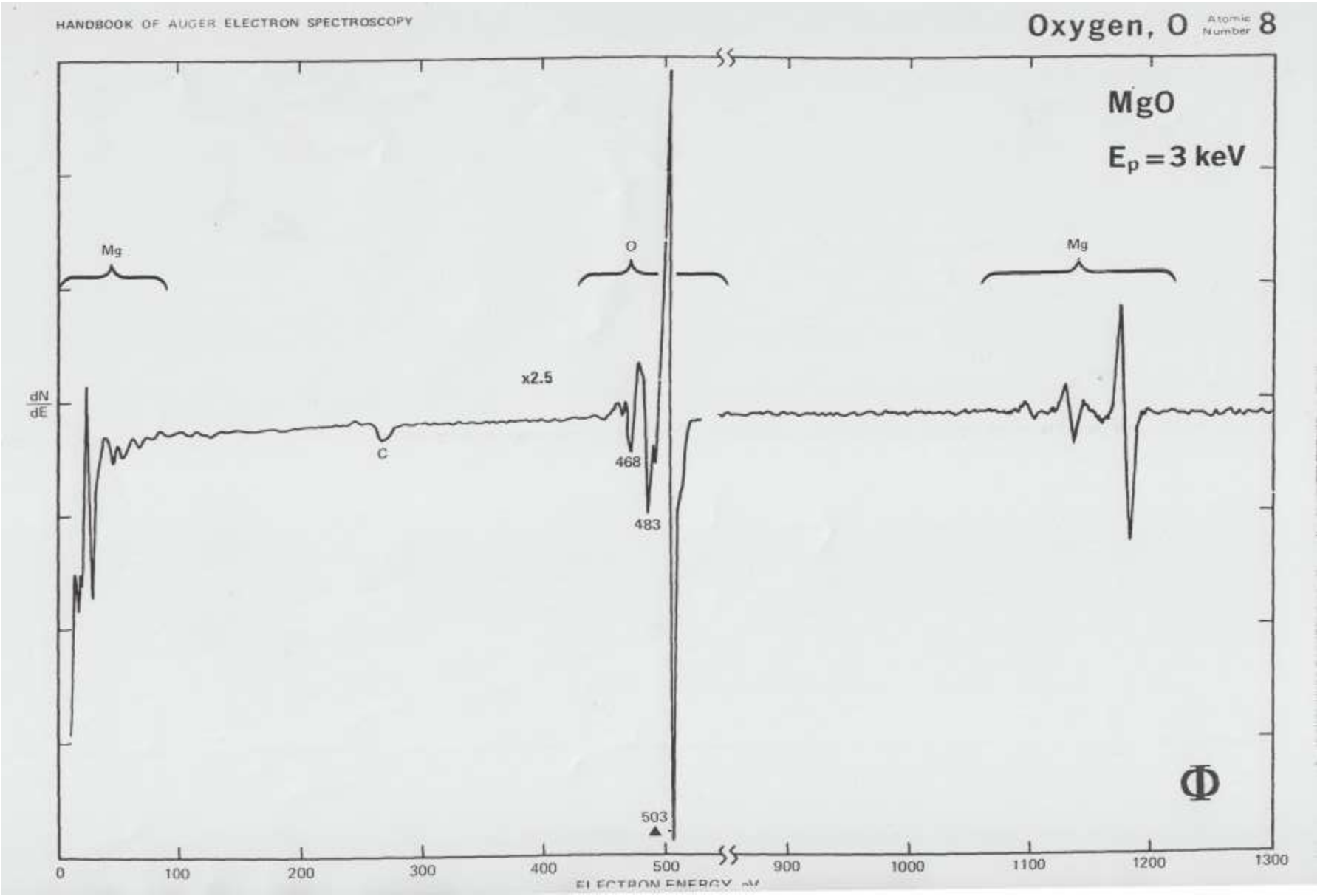
Silicon, Si

Atomic Number 14

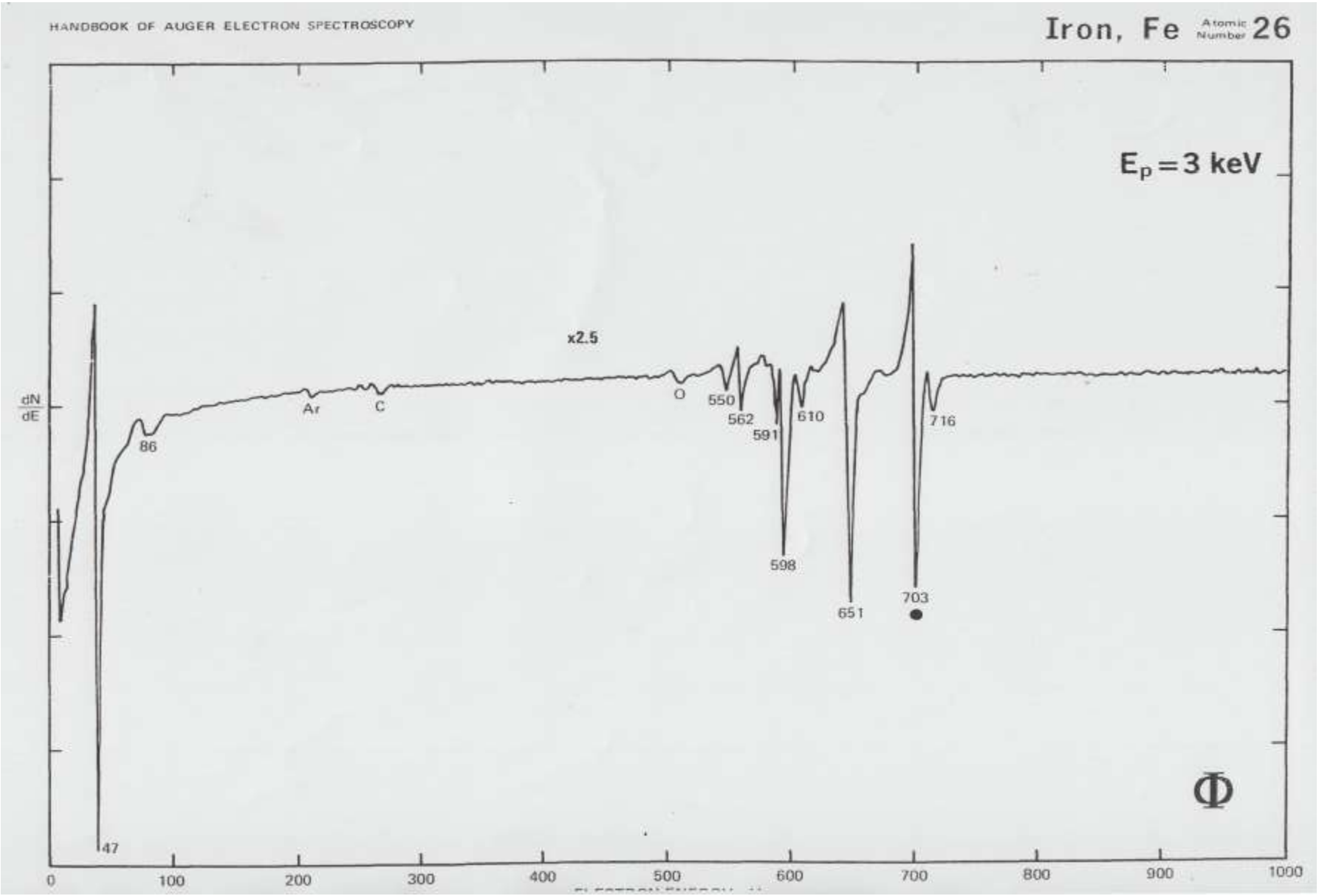



Carbon, C Atomic Number 6
$E_p = 3$ keV
x6
Si
O
272
$\frac{dN}{dE}$
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
ELECTRON ENERGY, eV
Φ

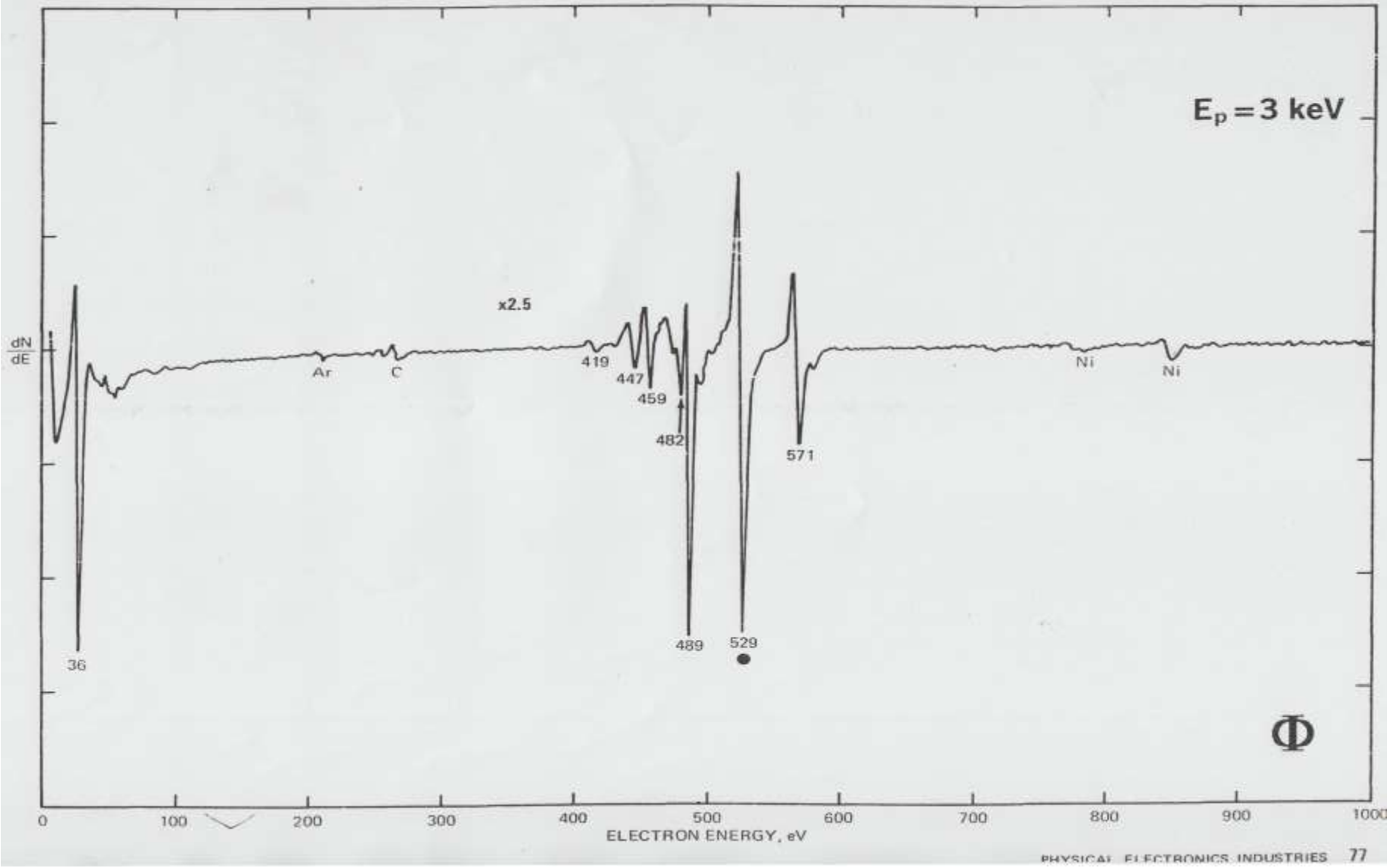
Oxygen, O Atomic Number 8



Iron, Fe Atomic Number 26



Chromium, Cr Atomic Number 24



Résume

L'utilisation de la déposition des couches minces dans les traitements des matériaux ou des pièces mécaniques est largement utilisée ces dernières années. Les films des carbures des éléments de transition peuvent améliorer les propriétés des couches superficielles des matériaux, notamment les carbures de chrome qui se distinguent par une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion vis à vis de l'air et de l'eau.

Dans notre travail les carbures de chrome sont obtenus avec la déposition des couches minces de chrome pur par la technique de pulvérisation cathodique sur des substrats en acier de la nuance 100C6 contenant 1% en poids de carbone en suite l'ensemble est subi à des traitements thermiques sous vide dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C.

La réaction entre les couches minces et les substrats sous l'effet des traitements thermiques est analysé avec la spectroscopie d'électrons Auger AES. Les résultats montrent la formation et la croissance des carbures de chrome (Cr_7C_3, Cr_3C_2) de l'interface vers la surface libre des échantillons conduisant à l'amélioration des propriétés physiques et surtout mécaniques des échantillons.

Summary

The use of the deposition of the thin layers in the treatments of the materials or the mechanical pieces is used these last years extensively. The movies of the carbides of the elements of transition can improve the properties of the superficial layers of the materials, notably the carbides of chromium that distinguish themselves by a better resistance to wear and to the corrosion vis-à-vis air and water.

In our work the carbides of chromium are gotten with the deposition of the thin layers of pure chromium by the cathodic pulverization technique on substrata made of steel of the containing nuance 100C6 1% in weight of carbon in continuation the whole is undergone vacuum to thermal treatments in the interval of temperature of 400 to 1000°C.

The reaction between the thin layers and the substrata under the effect of the thermal treatments is analyzed with the spectroscopie of electrons Auger AES. The results show the formation and the growth of the carbides of chromium (Cr7C3, Cr3C2) of the interface toward the surface free of the samples driving to the improvement of the physical and especially mechanical properties of the samples.